This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06906501 3

Technisch-Chemisches Jahrbuch

1887—1888.

Ein Bericht

über die

Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie

vom April 1887 bis April 1888.

Herausgegeben

von

Dr. Rudolf Biedermann.

Zehnter Jahrgang.

Mit 328 in den Text gedruckten Illustrationen.

Berlin.

Carl Heymanns Verlag.

1889.

32651

ASTOR LIBRARY
MAY
1895
NEW YORK

Verlags-Archiv 1464.

INHALTS-VERZEICHNIS.

		Seite
I.	Eisen	1
	A. Allgemeines	1
	B. Analytisches	13
	C. Technisches	18
	1. Darstellung des Roheisens	18
	2. Erzeugung des schmiedbaren Eisens	25
	3. Verarbeitung des Eisens	34
II.	Alkalimetalle, Magnesium und Aluminium	54
III.	Gold und Silber	60
IV.	Kupfer	71
V.	Blei	77
VI.	Zink	81
VII.	Zinn	84
VIII.	Nickel und Kobalt	86
IX.	Mangan und Chrom	88
X.	Antimon, Arsen, Quecksilber, Platin und Iridium	89
XI.	Chlor, Salzsäure	94
XII.	Schwefel, Schwefelsäure	99
XIII.	Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure, Salpetersäure, Phosphorsäure	108
XIV.	Soda	114
	1. Kochsalz	114
	2. Sulfat	116
	3. Soda	118
	4. Sodarückstände	125
	5. Aetznatron	129
XV.	Kaliumverbindungen	135
XVI.	Ammoniak	141
XVII.	Alkalische Erden	144
XVIII.	Thonerde	148
XIX.	Glas	151
XX.	Thonwaaren	157

		Seite
	1. Rohmaterialien, Vorbereitung derselben	157
	2. Porcellan, Steingut, Steinzeug, Fayence, Töpfergeschirr	159
	3. Feuerfeste Waaren	164
	4. Ziegel	165
	5. Oefen	170
XXI.	Cement	174
XXII.	Künstliche Steine	185
XXIII.	Explosivstoffe	186
	1. Schiesspulver	186
	2. Nitrocellulose	187
	3. Pikrinsäure	190
	4. Nitroglycerin-Sprengstoffe	191
	5. Neue Sprengstoffe	192
	6. Sprengtechnik	195
	7. Analyse und Chemie der Sprengstoffe	200
	Anhang: Zündhölzer	202
XXIV.	Leuchtstoffe	204
	1. Petroleum	204
	2. Steinkohlengas	211
	3. Carburirtes Gas	223
	4. Gas aus verschiedenen anderen Materialien	226
	5. Gasbrenner und Apparate zum Reguliren, Zünden und Löschen von Gasflammen	227
	6. Paraffin und Erdwachs	230
	7. Intensives Licht	231
	8. Photometrie	233
XXV.	Heizstoffe	235
	1. Torf, Braun- und Steinkohle, Briquets	235
	2. Coks	239
	3. Heizgase	243
	4. Feuerungsanlagen	247
XXVI.	Zucker	251
	1. Rübenbau und Rübenernte	251
	2. Reinigung der Rüben	252
	3. Saftgewinnung	253
	4. Saftreinigung (Scheidung und Saturation)	255
	5. Filtration und Filterpressen	259
	6. Verdampfapparate	260
	7. Herstellung und Verarbeitung von Rohzucker und raffinirtem Zucker	262
	8. Die Melasse und die Zuckergewinnung aus derselben	266
	9. Reinigung der Abwässer	269
	10. Untersuchungsmethoden	270

		Seite
	11. Allgemeines über Chemie der Rüben und des Rübenzuckers	278
	Anhang: 1. Rohrzucker aus anderen Pflanzen	280
	2. Sonstige Zuckerarten	281
XXVII.	Stärke und Stärkezucker	283
	A. Stärke	283
	B. Stärkezucker	286
	Anhang: Stärke und Stärkezucker in den Vereinigten Staaten	288
XXVIII.	Wein	289
	1. Die Rebe	289
	2. Most	299
	3. Wein	300
XXIX.	Bier	308
	1. Rohmaterialien	308
	2. Mälzerei	310
	3. Brauen und Kühlen	317
	4. Gärung und Hefe	323
	5. Kellerwesen	326
	6. Untersuchung des Bieres	327
	7. Nebenproducte	329
XXX.	Spiritus	334
	1. Rohmaterial	334
	2. Dämpfen	335
	3. Maischen	335
	4. Gärung	337
	5. Untersuchung von Spiritus	342
	6. Rückstände der Spiritusbereitung	344
	7. Presshefenfabrikation	345
XXXI.	Fette, Harze, Seifen etc.	348
	1. Fette, fette Oele und Wachs	348
	2. Fettsäuren, Glycerin, Seifen, Kerzen	351
	3. Harze, Kautschuk und Firnisse	352
	4. Schmiermittel	354
XXXII.	Wasser	356
	1. Atmosphärische Wässer	356
	2. Tellurische Wässer	356
	3. Wasserversorgung	359
	4. Flussverunreinigung; Abwässer	362
	5. Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke	365
	6. Künstliche Mineralwässer	366
	7. Beurteilung und Untersuchung von Wasser	368
	8. Eisbereitung und Kälteerzeugung	371
XXXIII.	Nahrungsmittel	376

Seite

1. Milch 376
2. Butter und Käse 386
3. Fleischwaaren, Peptone 393
4. Fette und Oele für Speisezwecke 399
5. Getreide, Mehl, Backwaaren 401
6. Malzextract, Honig, Conditorwaaren, Fruchtsäfte . . . 404
7. Spirituosen 406
8. Essig 408
9. Thee 409
10. Kaffee 410
11. Cacao 412
12. Gewürze 413
13. Conservirung, Zubereitung von Nahrungsmitteln . . . 417

XXXIV. Düngemittel, Abfälle, Desinfection 419

XXXV. Gerberei 432
1. Gerbstoffextracte 432
2. Neuere Gerbverfahren 432
3. Leder 435
4. Maschinen und Werkzeuge 436

XXXVI. Organische Säuren 439

XXXVII. Alkaloide 446
1. Sauerstofffreie Alkaloide 446
2. Sauerstoffhaltige Alkaloide 450

XXXVIII. Farbstoffe 455
A. Anorganische Farbstoffe und Anstriche 455
B. Natürliche organische Farbstoffe 458
C. Künstliche organische Farbstoffe 461
1. Rohstoffe und Zwischenproducte 461
2. Triphenylmethanfarbstoffe 475
3. Phenolfarbstoffe 481
4. Azofarbstoffe 484
5. Verschiedene Farbstoffe 500

XXXIX. Gespinnstfasern, Bleichen, Färben, Drucken 507
1. Gespinnstfasern und Cellulose 507
2. Bleichen 510
3. Färben, Drucken und Beizen 513

XL. Papier 516

XLI. Photographie 528

XLII. Apparate 533
1. Zerkleinerungsapparate 533
2. Trockenvorrichtungen 534
3. Filtration und Extraction 535
4. Absorption, Krystallisation 538

Seite

5. Centrifugen 539
6. Luftpumpe, Barometer, Hygrometer 540
7. Thermometer, Wärmeregulatoren 543
8. Galvanische Elemente u. dgl. 546
9. Gaserzeugungsapparate 549
10. Analytische und optische Apparate 550
11. Verschiedene Apparate 555

XLIII. Bücherschau 559
I. Physik 559
II. Chemie 561
III. Chemische Technologie 570
IV. Mineralogie, Geologie, Botanik 577
V. Verschiedenes 578

Namen-Register 580
Sachregister 601
Verzeichnis der Abkürzungen IX

VERZEICHNIS

der

im Technisch-chemischen Jahrbuch häufiger erwähnten Zeitschriften und deren Abkürzungen.

Allg. Br. u. H. Z.	Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung.
Allg. Weinz.	Allgemeine Weinzeitung.
Amer. Bierbr.	Der amerikanische Bierbrauer.
Am. Ch. J.	American Chemical Journal.
Ann.	Liebig's Annalen der Chemie.
Analyst.	The Analyst.
Ann. Chim. Farmacol.	Annali die Chimica Farmacologica.
Ann. ind.	Annales industrielles.
Ann. min.	Annales des mines.
Arb. Kais. Ges.	Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt.
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmacie.
Bayr. Ind. Gew. Bl.	Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt.
Ber.	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. Chem. Ind. Oesterr.	Berichte der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie.
Bg. u. H. Z.	Berg- und Hüttenmännische Zeitung.
Bot. CBl.	Botanisches Centralblatt.
Brenn. Z.	Brennerei-Zeitung.
Brew. J.	The Brewer's Journal.
Bull. Mulh.	Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.
Bull. soc. ch.	Bulletin de la Société chimique de Paris.
CBl. Agric. Ch.	Biedermann's Centralblatt für Agriculturchemie.
CBl. allg. Ges.	Centralblatt f. allgemeine Gesundheitspflege.
Chem. CBl.	Chemisches Centralblatt.
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie.
Chem. N.	Chemical News.
Chem. techn. Cent. Anz.	Chemisch technischer Centralanzeiger.
Chem. Z.	Chemiker-Zeitung.
Corps gras.	Les corps gras industriels.
C. r.	Comptes-rendus de l'Académie des sciences.
Dingl.	Dingler's Polytechnisches Journal.
D. landw. Pr.	Deutsche landwirtschaftliche Presse.
D. Med. Z.	Deutsche Medicinalzeitung.
D. T. u. Z. Z.	Deutsche Töpfer- und Zieglerzeitung.
D. Vierteljj. Schr. öff. Ges.-Pfl.	Deutsche Vierteljahresschrift für öffentliche Gesundheitspflege.
D. Zuckerind.	Die deutsche Zuckerindustrie.
Eng.	Engineering.
Eng. a. Min. J.	Engineering and Mining Journal.
Eulenberg's Vierteljj.-Schr.	Eulenberg's Vierteljahresschrift für gerichtliche Medicin u. öffentliches Sanitätswesen.
Gaz. chim.	Gazetta chimica italiana.
Gerber.	Der Gerber.
Gerberztg.	Deutsche Gerberzeitung.
Ges.-Ing.	Gesundheits-Ingenieur (Rohrleger).
Gesundh.	Gesundheit.
Glas. Ann.	Glaser's Annalen für Gewerbe und Bauwesen.
Glückauf.	Glückauf, Berg- und Hüttenmännische Zeitung.
Hann. landw. Z.	Hannoversche landwirtschaftliche Zeitung.
Ind. Bl.	Industrie-Blätter.
Iron.	Iron.
Ir. A.	The Iron Age.
Jahrb. f. B. u. H. W.	Jahrbuch für Berg- u. Hüttenwesen Sachsens.
J. d'agric.	Journal de l'agriculture.
J. d'agr. prat.	Journal d'agriculture pratique.
Jern. Kont. Ann.	Jern Kontorets Annaler.
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung.
J. Gasbel. u. Wasservers.	Journal für Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung.
Journ. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industrie.
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie.
J. pr. Ch.	Journal für praktische Chemie.
Landw. Jahrb.	Landwirtschaftliche Jahrbücher.
Landw. Vers. Stat.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen.
Milchz.	Milchzeitung.

Mitt. techn. Gew. Mus.	Mitteilungen des (Oesterr.) technologischen Gewerbemuseums.
Monatsh. Ch.	Monatshefte für Chemie.
N. Z. Rübenz.	Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie.
Oe. Z.	Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen.
Oe.-ung. B. Z.	Oesterreichisch-ungarische Brennereizeitung.
Oest. Z. Zuckerind.	Oesterreichische Zeitschrift für Zuckerindustrie.
Pap. Z.	Papierzeitung.
Pharm. Centr.	PharmaceutischeCentralhalle.
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal and Transactions.
Pharm. Ztg.	PharmaceutischeZeitung.
Pharm. Rundsch.	Pharmaceutische Rundschau.
Pharm. Z. Russ.	Pharmaceutische Zeitung für Russland.
Phot. Corr.	Photographische Correspondenz.
Phot. Mitt.	Photographische Mitteilungen.
P. Z. f. Sp. u. Pr.	Populäre Zeitschrift für Spiritus- u. Presshefeindustrie.
Pol. Notizbl.	Polytechnisches Notizblatt.
Rep. an. Ch.	Repertorium der analytischen Chemie.
Rev. hyg.	Revue d'Hygiène.
Rev. industr.	Revue industrielle.
Rev. intern. fals. denr. alim.	Revue internationale scientifique et populaire des falsifications des denrées alimentaires.
Rev. univ.	Revue universelle des mines, par de Cuyper.
Riv. vit. ed enol. it.	Rivista di viticoltura ed enologica italiana.
Schillings J. f. Gasbel.	Schilling's Journal für Gasbeleuchtung.
Schweiz. W. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Pharmacie.
Seiffabr.	Der Seifenfabrikant.
Sill. Am. J.	Silliman's American Journal of Science and Arts.
Sprechs.	Der Sprechsaal.
St. u. E.	Stahl und Eisen.
Sucr. ind.	Sucrerie indigène.
Thonind. Z.	Thonindustrie-Zeitung.
Trans. Am. Inst. Min. Eng.	Transactions of the American Institute of Mining Engineers.
Verh. V. f. Gew.	Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen.
Viertelj. Fortschr. Nahrm. Ch.	Vierteljahresschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungsmittel.
W. f. Pharm.	Wochenschrift für Pharmacie.
Weinbau.	Weinbau u. Weinhandel.
Weinl.	Die Weinlaube.
Wied. Ann.	Wiedemann's Annalen der Physik u. Chemie.
Wien. landw. Z.	Wiener landwirtschaftliche Zeitung.
Wochenschr. f. Br.	Wochenschrift für Brauer.
Z. anal. Ch.	Zeitschrift für analytische Chemie.
Z. Bg. H. u. S. W.	Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate.
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie.
Z. f. ges. Brauw.	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen.
Z. landw. Gew.	Zeitschrift für das landwirtschaftliche Gewerbe.
Z. land.V.Hessen.	Zeitschrift des landwirtschaftlichen Vereins Hessen.
Z.Mineralw.Fabr.	Zeitschrift für Mineralwasser-Fabrikation.
Z. Nahrungsm. Hyg.	Zeitschrift für Nahrungsmittelchemie und Hygiene.
Z. oesterr. Ges. Met.	Zeitschrift der oesterreichischen Gesellschaft für Meteorologie.
Z. phys. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie.
Z. Spir.	Zeitschrift für Spiritusindustrie.
Z. V. dt. Ing.	Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure.
Z. Zuckerind.	Zeitschrift des Vereins für die Zuckerrüben-Industrie des Deutschen Reichs (Stammer).
D. P.	Deutsches Reichspatent.
Engl. P.	Englisches Patent.
Ver. St. P. u. s. w.	Vereinigte Staaten Patent u. s. w.

Die Titel weniger oft citirter Zeitschriften sind ganz ausgedruckt oder haben unzweideutige Abkürzungen erhalten.

I. Eisen.

A. Allgemeines.

a) **Geschichtliches.** Die Auffindung eines vermeintlichen Eisenschmelzofens der Eisenzeit bei Wiklitz in Böhmen giebt (Glckf. **1887,** No. 89) zu der Bemerkung Veranlassung, dass solche Oefen, im Taunus vielfach $^1/_2$ m unter der Oberfläche gefunden, bis in die Mitte des 15. Jahrhunderts benutzt wurden und daraus für die Urcultur der Vorzeit kein Beweis gezogen werden könne. — Der Entwickelung der Eisenindustrie in der Eifel ist (St. u. E. **8,** 62) eine geschichtliche Darstellung gewidmet; bereits gegen Ende des 13. Jahrhunderts hatte sich Eifeler Holzkohleneisen einen Ruf erworben. — Ueber den Eisenerzbergbau bei Schmiedeberg i. Schl. hat E. Klapschke (St. u. E. **7,** 258) geschichtliche Nachrichten bis zur neuesten Erpachtung der Gruben durch die Verein. Königs- und Laurahütte zusammengestellt. — Ueber die Entwickelung der Solinger Industrie macht Eulenberg (Z. V. dt. Ing. **31,** 1152), namentlich in Bezug auf die Fabrik von J. A. Henckels Mitteilungen. — „Das Eisen im Altertum" von Georg Mehrtens (St. u. E. **7,** Hft. 5—10, nach Wochenbl. f. Baukde). — Ueber den Bergbau der Etrusker hat Th. Haupt eine Zusammenstellung geschichtlicher Thatsachen geliefert (Bg. u. H. Z. **47,** 41). — Matthiew Williams „Geschichte neuerer Erfindungen in der Eisenfabrikation" wird fortgesetzt in Iron **29,** 337, 526; **30,** 58, 86, 174, 370, 458, 570; **31,** 52, 248.

b) **Eigenschaften des Eisens.** Das Studium des Kleingefüges von Eisen und Stahl ist unter den Händen der bekannten Forscher Martens, Sorby, Wedding, L. Garrison weiter auf die Untersuchung gegossener und geschmiedeter Eisen- und Stahlsorten, von verarbeiteten Fabrikaten (Blechen und Drähten) ausgedehnt worden, um aus dem mikroskopischen Befunde Anhalte für die Beurteilung der mechanischen Eigenschaften zu gewinnen. Martens (St. u. E. **7,** 235) sucht, von den Bruchflächen ausgehend, die Krystallisationserscheinungen des schmiedbaren Eisens und des Stahls für die verschiedenen Stufen der Bearbeitung festzustellen; die Beschreibung ist von Photographieen und Handzeichnungen unterstützt. Bei der Untersuchung der Bruchflächen lassen sich der Beleuchtung wegen nur schwache Vergrösserungen anwenden, weswegen die Natur einzelner Erscheinungen schwer zu ergründen ist. Bei aller Verschiedenheit der Korngrösse, vom

Stahlrohguss an, dessen Krystallflächen das Gesichtsfeld im Mikroskop überschreiten, bis zu dem seidenglänzenden, fast homogenen Bruch harten Werkzeugstahls ergiebt sich, dass die Art des Bruchs auf die Korngrösse einen Einfluss übt: auf der unter Zugwirkung gewesenen Seite sind fast immer weniger und kleiner ausgebildete krystallglänzende Flächen als auf der unter Druckwirkung gestandenen Seite. Die astförmig verzweigten Liniengruppen der Bruchflächen mit ihren Streifen- und Faltenbildungen, allgemein als „Bruchlinien" bezeichnet, lassen zweierlei Arten unterscheiden: die einen lassen das Bestreben nach geradlinig paralleler Anordnung der Masse erkennen (Werkzeugstahl von Böhler in Wien), die anderen zeigen eine mehr verästelte und wellenförmige Gruppirung, für welche man den Grund in dem Bruchvorgange selbst zu suchen haben wird. Es wird hier auf die Brüche verschiedener aus Wöhler'schen Dauerversuchen[1]) hervorgegangener Bruchflächen eingegangen, unter denen sich auf dem Bruche von Stäben rechteckigen Querschnitts ein feinkörnig und ein grobkörnig krystallinischer Teil erkennen lässt, deren Grenzlinie einen Ellipsenbogen bildet, zu welchem die Bruchlinien senkrecht verlaufen. Diese Erscheinung erhielt M. auch an den Bruchflächen eines Stahlwürfels, welcher bis zum Eintritt der ersten Rissbildung kalt gehämmert wurde. Diese Bruchflächen werden schliesslich mit denjenigen harter Körper wie Spiegelglas, Feuerstein, Schlacken in Parallele gestellt. Bestimmte Merkmale für die Beschaffenheit des Stahls aus dem Korn der Bruchfläche unter Benutzung des Mikroskops anzugeben, sind die bisherigen Befunde noch nicht geeignet; nur etwa bei verbranntem Stahl liegen in dem krystallinischen und gelockerten Gefüge der Körner ausgesprochene Merkmale vor. — In dem anderen Teil der Arbeit werden die Gestaltungen der Blasenräume im Stahl, deren Oberfläche und krystallinischen Auswüchse behandelt, für deren Betrachtung mikroskopische Schliffe verwendet wurden. Die Krystallgebilde in den Lunkerhöhlen in der Blockmitte lassen deutlich ausgeprägte octaedrische Krystallform im Rohstahl erkennen und machen es wahrscheinlich, dass die Gefügebildner des Stahls verschieden schnell fest werden, so dass die etwa noch plastischen Massen in feinen Stralen zwischen den bereits erstarrten durch die Blasenwandungen hindurchgepresst werden. Andere Krystallbildungen zeigt das stralig-blättrige Gefüge an dem Aussenrande der Rohstahlbrüche.

Zu dieser Arbeit bemerkt Schild (St. u. E. **8**, 91) inbetreff der durch Zerreissung oder Biegung dem Gefüge der Bruchfläche zugefügten Veränderung, dass die Bruchflächen derjenigen Stücke leichter oder stärker verrosten, welche stark geflossen sind, und zwar auf der Oberfläche am deutlichsten in denjenigen scharf abgegrenzten Linien, in welchen sie zum Fliessen gebracht worden sind, so dass diese Richtungen wertvolle Stücke zum Studium der Spannungsverteilungen liefern.

Sorby (Iron **30**, 27, Glas. Ann. **87**, 123, St. u. E. **88**, 91) geht auf

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 15.

die nähere Beschreibung der von ihm schon früher[1]) angegebenen Bestandteile des Eisens ein: 1. Eisen ohne Kohlenstoff, 2. Graphit, 3. perlartige Masse, 4. eine sehr harte Verbindung, 5. kleine rubinfarbene oder dunkle Krystalle, 6. unreine Rückstände. Das freie Eisen ist selbst bei 400facher Vergrösserung gefügelos, weich und krystallisirt bei sehr hoher Temperatur zu mehr oder minder gleichachsigen Körnern. Der Graphit kommt in Blättchen vor, erleidet beim Glühen zwar eine Veränderung, verbrennt aber schwer. Die perlartige Masse — diese und die nachfolgenden Behauptungen ermangeln der Beweise — wird als eine Mischung aus der harten Verbindung und freiem Eisen erklärt; sie soll bei hoher Temperatur als Verbindung bestehen, welche beim Erkalten sich in 2 Tle. freies Eisen und 1 Tl. Kohlenstoffeisen zersetzt. Die harte Verbindung ist bei 400facher Vergrösserung ebenfalls gefügelos; sie krystallisirt in Hellrotglut zu Platten, welche sich weder beim Erkalten noch Ausglühen ändern, wenn nicht Kohlenstoff verbrennt oder sich als Graphit ausscheidet. Die rubinfarbenen Krystalle werden als Silicium, die Rückstände für ein Gemisch aus Si, C u. P bezeichnet. Von gehämmerten Luppen wird bemerkt, dass, während das Gefüge des Eisens von demjenigen gewalzter Stäbe sich nicht unterscheidet, die darin eingeschlossene Schlacke sich — augenscheinlich in der langen Nachhitze — zu Kugeln oder Tropfen zusammengezogen hat. In Stabeisen zeigt das schliessliche krystallinische Gefüge der Eisenkörner keine Spur von Verdrehung oder Dehnung, sondern diese erscheinen, als seien sie bei der weiteren Abkühlung des rotglühenden Stabes hinterdrein krystallisirt. Diese Umbildung, die Rückkehr zu normaler krystallinischer Polarität wird als Ursache der von Forbes beobachteten Erscheinungen des Erglänzens beim Abkühlen des Eisens zu Dunkelrotglut, sowie von Tait nachgewiesenen Aenderung des thermoelektrischen Verhaltens des Eisens bei derselben Temperatur bezeichnet. Weiter werden Aenderungen des Gefüges in verschiedenen Eisensorten, die Wirkungen des Ausglühens von Gussstahl und Gusseisen, des schmiedbaren Gusses erörtert und Beziehungen zwischen diesen künstlichen Eisensorten und dem Meteoreisen, natürlichem wie nachgeahmtem, hergeleitet. Sorby stellt seine Schliffe auf trockenem Wege her, weil dieselben nicht geätzt zu werden brauchen und grösseren Widerstand gegen Verrosten bieten; der Abhandlung sind eine grössere Anzahl von Photographieen beigefügt.

Anknüpfend an die früheren Beobachtungen von H. Wedding über die sehnige Structur des Schweisseisens unter dem Mikroskop, nach welchen die auf einem Querschnitt zur Streckrichtung ersichtlichen Sehnen von dunklen Schichten getrennt werden, welche letztere als von Schlacke herrührend angesprochen wurden, hat H. Schild (Z. V. dt. Ing. **31**, 111) durch Aetzen mittelst Tanninsäurelösung (Verdünnung 1:10000) nachgewiesen, dass diese zwischen den Sehnen liegenden Schichten als freies Eisen anzusehen

[1]) Techn.-Chem. J. 9, 7.

sind; das Eisen hatte beim Schweissen in der Nähe der Naht ein ziemlich grossblättriges Gefüge angenommen.

Die Untersuchungen von Lynwood Garrison über das Kleingefüge der Stahlschienen (Trans. Am. Inst. Min. Eng. 1887, Febr.) bringen gegenüber den früheren Veröffentlichungen von Martens über diesen Gegenstand (Glas. Ann. 1880) nichts wesentlich Neues. Untersuchungen von H. Wedding über das Kleingefüge von Telegraphendrähten s. unter c).

Die Zustände der Bindung des Kohlenstoffs und die damit zusammenhängenden Aenderungen in dem physikalischen Verhalten des Eisens und Stahls bei verschiedenen Temperaturen nehmen ein breites Gebiet der wissenschaftlichen Untersuchungen ein. Ledebur (St. u. E. 7, 447) berichtet, anknüpfend an die früheren Beobachtungen von Gore, Barrett und Brinell — Wiederverlängerung eines sich abkühlenden hellglühenden Eisendrahtes bald nach Beginn der Abkühlung — Verkürzung eines allmälig erhitzten kalten Drahts bei derselben Temperatur und selbstthätige Wiedererhitzung bezw. stärkeres Erglühen des sich abkühlenden Drahts — sowie an diejenigen von Pionchon[1]), betreffend die Aenderung der spec. Wärme des Kohlenstoff haltigen wie chemisch reinen Eisens bei verschiedenen Temperaturen, über die Untersuchungen von Osmond (C. r. **108**, 743 und 1135, **104**, 985) mit Eisen- und Stahlsorten von verschiedener Zusammensetzung durch Erglühen und Erkaltenlassen in einer Stickstoffatmosphäre unter genauer Messung der Temperaturen: Flusseisen mit 0·16 Proc. C auf 1200° erhitzt, liess bei allmäliger Abkühlung 3 malige Verzögerung der Temperaturabnahme erkennen, zwischen 863 bis 820°, und zwar am deutlichsten zwischen 845 bis 839°; dann bei 775 bis 736°, am deutlichsten zwischen 763 und 749°, endlich zwischen 693 und 669°; die ersten beiden Verzögerungen werden den stattfindenden moleculären Aenderungen des Eisens zugeschrieben, die letzte unbedeutendere — weil nur mit Hilfe eines Chronographen wahrzunehmende — auf die eintretende Umwandelung des Kohlenstoffs zurückgeführt. Beim Abkühlen eines Stahls mit 0·57 Proc. C trat, statt der beiden ersten Verzögerungen, eine solche erst zwischen 736—690° ein; nach gleichmässigem Sinken auf 675° stieg das Thermometer auf 681° und setzte dann seine Bewegung gleichmässig nach unten fort; bei jener ersten Verzögerung abgelöscht, lieferte der Stahl in der chemischen Untersuchung den Kohlenstoff in der Form von Härtungskohle. Bei der Wiedererhitzung des langsam abgekühlten Stahls fielen die beiden Vorgänge zusammen und verriethen sich durch eine Verzögerung im Steigen des Thermometers zwischen 719 und 747°. Stahl mit 1·25 Proc. C zeigte beim Abkühlen beide Vorgänge, die moleculare Aenderung des Eisens und die Umwandelung des Kohlenstoffs vereinigt, die bei einer Temperatur von 694° eintraten, wo das fallende Thermometer plötzlich auf 704° stieg. O. schliesst aus diesen Beobachtungen, dass mit der Zu-

[1]) Techn. Chem. J. 9, 13.

nahme an C im schmiedbaren Eisen die Temperatur für die Veränderung des C höher, diejenige für die moleculare Aenderung des Eisens niedriger werde, bis beide Temperaturen bei Erreichung eines gewissen C-gehalts — 0·57 Proc. — zusammenfallen. Ein Mangangehalt erniedrigt sowohl die Temperatur der molecularen Aenderung des Eisens wie diejenige der Umwandelung des Kohlenstoffs. Ledebur meint, dass aus der im glühenden Zustande gleichmässigen Legirung — gegenseitige Lösung — bei allmäliger Abkühlung eine kohlenstoffreiche Legirung, deren quantitative Zusammensetzung nicht immer genau dieselbe zu sein braucht, sich von der nunmehr den Grundbestandteil des langsam abgekühlten Stahls bildenden kohlenstoffarmen Legirung abscheide. —

Die vorerwähnten Berichte von Norris, mitgeteilt durch Gore und Barrett, sind für S. Stein (Z. V. dt. Ing. **31**, 482) Veranlassung zu Versuchen geworden, an einer Reihe von Stäben aus 1. weichem Thomas-Flusseisen, 2. steirischem Herdfrischeisen, 3. bestem sehnigem Puddeleisen durch längere Erhitzung desselben bei genau bemessenen Temperaturen, — welche durch die Schmelzpunkte gleichzeitig mit eingesetzter Metalle oder Legirungen bestimmt wurden — diejenige kritische Temperatur zu ermitteln, bei welcher Krystallisation bezw. eine moleculare Umwandelung des Eisen- oder Stahlmaterials eintritt; die Einwirkung dieser Veränderung wurde darauf durch Schlag-, Biege- und Zerreissproben im Vergleich zu den rohen Stäben geprüft. Es zeigte sich, dass sämtliche Eisensorten an Elasticität und Zugfestigkeit durch die Erhitzung auf 950° und 1050° C. verloren, dagegen, mit Ausnahme des Puddeleisens, an Dehnbarkeit gewannen; dagegen bestand in den Biegeproben am besten das Thomas-Flusseisen, am wenigsten das Herdfrischeisen; das letztere hat, wenn erhitzt und vor den Biege- und Schlagproben vorher eingekerbt, gar nichts ausgehalten. Das Thomas-Eisen hatte durch Erhitzen ein grobes Korn, das Herdfrischeisen ein grobflächiges Korn erhalten, das Puddeleisen hatte sein sehniges Gefüge behalten.

K. List macht (Z. V. dt. Ing. **31**, 329) auf die neueren Versuche von Fromme (Wied. Ann. **22**, 379) aufmerksam, die Verteilung der Dichte und Härte im abgelöschten Stahl zu ermitteln; die Dichte der langsam abgekühlten Stäbchen ergab sich als ziemlich constant, während beim Ablöschen eine in der Richtung von aussen nach innen abnehmende Dichte sich herstellt; auch die Einwirkung des wiederholten Erhitzens auf die Dichte hat Fr. untersucht und auch bei langsamem Abkühlen eine Abnahme des spec. Gew., mit Ausnahme des galvanisch gefällten Eisens, gefunden.

In Bezug auf den chemischen Vorgang bei der Umsetzung des Kohlenstoffs im Eisen aus graphitischem in gebundenen sucht v. Jüptner (Oe. Z. **35**, 312 u. 461) die Frage zu beantworten, ob bei der Kohlenstoffbildung im Eisen oder Stahl Wärme frei oder latent werde. Nach Osmond wird bei der Verbindung von C mit Fe Wärme frei, insofern die beim Auflösen des Metalls in einem Calorimeter entwickelte Wärme um so kleiner wird, je höher der Gehalt an gebundenem C steigt; Troost und Hautefeuille haben

das Gegenteil gefunden. Aus der Gegenüberstellung der Schmelztemperaturen für graues und weisses Roheisen, deren erstere die andere um 91·5 bis 100° übersteigt, sowie weil die latente Schmelzwärme des weissen Roheisen um etwa 9 c grösser als die des grauen ist, ergiebt sich, dass zum Einschmelzen von weissem Roheisen etwa 14·2 c weniger erforderlich; bei einem 3 Proc. Graphit haltenden Roheisen beträgt die per 1 kg Graphit zur Umsetzung in gebundenen C aufzuwendende Wärmemenge $\frac{100 \times 14{\cdot}2}{3} = 473$ c.

Auch aus den von Gruner berechneten Zahlen der Wärmeeinheiten, nach welchen erstarrendes graues Roheisen 241·5 bis 2463 c, weisses Roheisen 226—228 c besitzt, ergiebt sich ein Wärmemehrbedarf von 15·5—20·3 c, woraus sich die Wärmemenge, welche bei Verbindung von 1 kg C (Graphit) mit Eisen gebunden wird, zu 517—677 c berechnet. — Die Untersuchungen über Volumen und Kohlenstoffgehalt der bei der Auflösung von Eisen in Säuren entwickelten Gasarten von Bäckström und Pajkull (Z. anal. Ch. **26**, 683) haben ergeben, dass nicht aller gebundener Kohlenstoff in dem entweichenden Gase enthalten ist; dass sowol derjenige Teil des C, welcher als Kohlenwasserstoffgas entweicht, dem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff nicht proportional ist, als auch das entwickelte Gasvolum mit dem Gehalt an chemisch gebundenem C nicht proportional ist; ferner dass HCl grössere Volumina und mehr Kohlenstoff im Gas lieferte als relativ gleich starke Schwefelsäure (1 : 25). Gehärteter Stahl giebt ein grösseres Volumen von einem an Kohlenstoff reicheren Gase als ein ungehärteter; kalt gehämmter Stahl ergab ein kleineres Gasvolum und weniger C in Gas als die ursprüngliche Probe. —

Ueber den Einfluss des Siliciums auf die Eigenschaften des Stahls berichtet Turner (Iron **30**, 500; Bg. u. H. Z. **47**, 219; die mechanischen Proben wurden von Kennedy ausgeführt. Auf Zusatz weniger 100tel Proc. Si in der Form von Ferrosilicium zu reinstem Bessemermetall ist das Metall ruhig in der Form; ursprünglich, besonders bei dunkler Rotglut, rotbrüchig, wird die Rotbrüchigkeit durch Si erhöht; Si vermehrt die Elasticitätsgrenze und Zugfestigkeit, aber vermindert die Ausdehnung und Zusammenziehung des Querschnitts; die Härte wächst mit Zunahme an Si; Stahl mit 0·4 Si und 0·2 C war bei hohen Temperaturen schwer zu bearbeiten, kalt zäh, in Wasser härtbar und schneidende Kante liefernd. Das Aussehen des Bruchs wird mit zunehmendem Si demjenigen von Werkzeugstahl ähnlich. Ueber die Ausführung der Härtebestimmung siehe w. u. S. 10.

Beim Zusammenschmelzen von Schlackenroheisen mit schottischem Roheisen von 10 Proc. Si-Gehalt in einem Tiegel fand Turner (Iron **29**, 506, St. u. E. **7**, 598), nachdem der grösste Teil des Inhalts ausgegossen, andern Tags in dem langsam erkalteten Reste Eisengranalien von weisser bis blauer Farbe, welche bis zu 76 Proc. SiO^2 enthielten.

Die von Gautier in der Verwendung von Ferrosilicium zur Herstellung „künstlichen Graueisens“ gemachten vermeintlichen neuen Ent-

deckungen führt H. Wedding (St. u. E. **7**, 562; Dingl. **266**, 302) auf ihren wirklichen Wert zurück, nachweisend, dass die deutschen Giesser auch bisher schon das von G. angegebene Verfahren befolgt hätten; wenn in Frankreich infolge des Ferrosiliciums der Verbrauch von schottischem Roheisen von 200000 t im Jahre auf weniger als 20000 t gefallen sei, so wird sich für die deutschen Giessereien fragen, ob Ferrosilicium in Deutschland billiger als bisher darzustellen sein wird. Diese Erörterung wird von H. Paul (Z. d. O. S. Bg. u. H. V. **26**, 210) unterstützt; es dürfte zukünftig die Verwendung von schlesischem Giesserei-Roheisen im Norden Deutschlands zunehmen, sobald die Verwendung von Brucheisen so an Ausdehnung gewinnen wird wie dies in Frankreich der Fall.

Bezüglich der Phosphidverbindungen in Eisen und Stahl bezeichnet L. Schneider (Oe. Z. **35**, 361) die von Cheever (Trans. Am. Inst. Min. Eng. **1886**, Iron **29**, 252) gegebene Erklärung, dass die Verschiedenheit des Einflusses bestimmter Phosphormengen auf Eisen von deren Anwesenheit als Phosphat oder Phosphid bedingt werde, als unrichtig, indem er nachweist, dass die analytische Methode der Untersuchung diesen Irrthum herbeigeführt habe. Bei der Behandlung von Eisen mit Ammoniumkupferchlorid wird zwar Eisenphosphid nur wenig, aber um so merklicher angegriffen, je feiner verteilt dasselbe im Eisen enthalten ist; durch neutrale Kupferchloridlösung wird die durch Oxydation des Phosphids entstandene Phosphorsäure in den Rückstand zu basischen Salzen übergeführt, welche durch nachfolgende Behandlung mit Salzsäure in Lösung gehen und somit als ursprünglich vorhandene Phosphate erscheinen. Mittelst alkoholischer Kupferchloridlösung konnten jedoch aus einem 0·11 P haltenden Puddelstahl 0·07 Proc. P ausgezogen werden, während im Rückstand nach der Digestion mit HCl noch 0·04 Proc. P verblieben waren. Dieser rückständige Phosphor gehört Schlackenbestandteilen an. Die von Cheever gefundenen Phosphorsäure-Mengen sind daher das Product der Einwirkung von Kupferchlorid auf das Eisenphosphid. Schneider deutet an, dass, da bei mehreren Eisensorten (nach den Analysen Cheever's) die als Phosphat angegebene Phosphormenge jene dem Phosphid entsprechende bedeutend übersteigt, bei den Prüfungen von Stahlsorten auf ihren P-Gehalt die Ermittelung der chemischen Bindung des Phosphors von ebenso grosser Wichtigkeit sei als die Bestimmung des P-Gehalts selbst. — Auf die Anwesenheit von Ammoniak in Roheisen macht H. Wedding (St. u. E. **7**, 513) aufmerksam, auf das bekannte Auftreten eines Geruchs nach Ammoniak in Dreherwerkstätten hinweisend; nach einer Mitteilung von Goetz zu Cleveland (Ohio) wurde auch dort beim Bruch einer Gussstahlwalze Ammoniakgeruch bemerkt.

Ueber Saigerungserscheinungen, d. h. Wanzenbildungen auf und Kügelchenbildung im Roheisen lässt sich B. Platz (St. u. E. **7**, 639) auf Grund einer Reihe mit verschiedenen Sorten vom Giesserei- und Puddel-Roheisen und deren oberflächlichen Ausscheidungen vorgenommenen Analysen dahin aus, dass die Wanzen, weil deren SiO^2- und Mn-Gehalt mit dem

niedriger werdenden Gehalt von Si und Mn im Roheisen fällt, der P^2O^5-Gehalt dagegen mit zunehmender Basicität der Wanzen steigt, und weil ferner während des „Spiels“ abgeschöpfte Wanzen einen ungleich höheren Si-Gehalt zeigen als nach dem Erstarren abgesprungene oder abgelöste Wanzen, keine Ausscheidungen im Sinne der Saigerung sind oder gar im Eisen vorgebildete, spec. leichtere oder leichtflüssigere Verbindungen von Si-, P-, S-Metallen oder dergleichen, sondern nichts weiter als Verbrennungsproducte aus der obersten Schicht des Roheisens, entstanden aus der leichten Oxydation von Si und Mn, welche die Oberfläche des flüssigen Eisens als dunkle Haut überziehen. Die Wanzenbildung lässt sich daher durch Abschluss der Luft verhindern, indem man trockenen Sand auf die Oberfläche der Masseln streut. Die Kügelchenbildung, welche nur in den niedrig silicirten grauen bis melirten Roheisensorten vorkommt, hängt von der Höhe des P-Gehalts im Roheisen nicht ab; denn die Kügelchen finden sich in den betreffenden Eisensorten, mag ihr P-Gehalt hoch und niedrig sein; gleichmässig sind sie dadurch charakterisirt, dass ihr P-Gehalt stets ein Mehrfaches von dem des Muttereisens beträgt, dass ihr Mn- und Si-Gehalt niedriger als der des Muttereisens ist. Diese Unterschiede lassen die Kügelchen recht eigentlich auf dem Wege der Saigerung entstanden erscheinen; durch den hohen P-Gehalt flüssig oder teigförmig erhalten, wird das Kügelcheneisen aus der halberstarrten Umgebung von dem unter hohem Druck befindlichen CO in die Hohlräume eingepresst. Für die Kügelchenbildung im Gusseisen gilt dasselbe. — In einer Entgegnung macht Riemer (St. u. E. **7**, 791) darauf aufmerksam, dass bei der Herstellung von Gussstücken infolge des Spritzens beim Eingiessen des Metalls zweifellos erst die Kügelchen, dann die Hohlräume entstehen, und lassen sich die Untersuchungen von Platz ebenso für die Ansicht verwerthen — die auch Ledebur ausgesprochen hat —, nach welcher die Kügelchen die Ursache der Hohlräume sind.

Die Darstellung von Chromeisen ist nach Odelstjerna (Jern. Kont. An. 1887, Leo in St. und E. **8**, 53) der Firma Lyrholm & Co. in Göteburg in gut geflossenen, schlackenfreien Königen gelungen, indem sie für das Schmelzverfahren den von Faustmann und Oestberg für die Darstellung von Mitisguss (s. unten) verwendeten Ofen Wittenström'scher Construction benutzen. Das von Lyrholm & Co. dargestellte Chromroheisen (63—64 Proc. Cr) ist nicht zum Schmelzen zu bringen, wenn nicht in einer Hitze, in der beste Graphittiegel von Morgan erweichen. Mit Hilfe dieses Chromroheisens stellen die meisten schwedischen Martinwerke vortrefflichen, bestem englischen Werkzeugstahl gleich kommenden Chromstahl her; um Material von passender Beschaffenheit zu gewinnen, muss der Kohlegehalt des Stahls um ein paar Zehntelprocent geringer gehalten werden als für dieselben Werkzeuge von Kohlestahl, an dessen Stelle soviel Chrom zuzusetzen ist, dass die Härte doch erreicht wird. Chromstahl, welcher nicht über 0·9 Proc. C enthält, hält eine weit höhere Schweisswärme aus als der entsprechende Kohlestahl und

ist härter, zäher und widerstandsfähiger als letzterer. Der Chromgehalt braucht fast nie 1·5 Proc. zu übersteigen.

Eisen- und Aluminium-Mitisguss. Die Verwendung eines minimalen Zusatzes von Aluminium zu geschmolzenem Eisen, um dasselbe in den Form gut auslaufend zu machen und um blasenfreien Guss zu erzielen, ist nach Percy (Iron **28,** 319) eine Erfindung von Th. Nordenfelt und Wittenström. Derselbe fügte auf Nobel's Veranlassung diesem in Tiegeln ausgeführten Schmelzverfahren einen mit Petroleumrückständen beheizten Ofen hinzu. In dieser Vereinigung wird das Verfahren zur Darstellung der Mitisgüsse von Faustmann und Oestberg (Eng. a. Min. J. **41,** 145 u. 138; Ledebur, St. u. E. **8,** 85) zu Carlsvik bei Stockholm ausgeübt. Man schmilzt schwedisches Alteisen — Hufeisen, Nieten — unter Zusatz von 0·05—0·1 Proc. Aluminium in Tiegeln von etwa 60 Pfd. Inhalt, welche zu sechs, in 3 Reihen zu je 2 Stück hinter einander, in dem Ofen aufgestellt sind und von hinten nach vorn nach der heissesten Stelle im Ofen vorgerückt werden. Das Aluminium wird in der Form von Aluminiumeisen zugesetzt; diese Legirung mit einem Gehalt von 7—8 Proc. Al und 1—1·25 Proc. Si wird von den Gebr. Cowles in deren bekanntem elektrischen Ofen dargestellt und von denselben zum Preise von 3·50 ℳ pro kg geliefert. Nach v. Langhenhove (Rev. univ. **1887,** 217) wird dies von der Cowles-Gesellschaft in den Handel gebrachte Mitisroheisen von allen grösseren Eisenwerken der Vereinigten Staaten verwendet. 2 Proc. Aluminium im Roheisen erhöhen die Bruchfestigkeit um das Dreifache und widersteht die Legirung der Corrosion und den atmosphärischen Einflüssen; 0·1 Proc. Al im Siemens-Stahl macht denselben dünnflüssiger und leichtschmelziger. In England wurde die Anfertigung von Mitis-Gusswaaren von Hansell & Co., Canal Works zu Sheffield (Iron **28,** 437) übernommen; in New-York (Eng. a. Min. J. **41,** 359) bildete sich eine Gesellschaft zur Ausbeutung des Verfahrens.

Ledebur (a. a. O.) vergleicht die Wirkung des Aluminiumeisens derjenigen des Phosphorkupfers oder Phosphorzinns in der Bronze. Der Zusatz von Aluminium hat wesentlich die Zerstörung des im Bade gelösten Eisenoxyduls und des mit der Bildung des letzteren verknüpften, entstehenden Kohlenoxyds zum Zweck; hierdurch wird dem Bade die Dickflüssigkeit wie die Gasentwickelung benommen. Als Beleg hierfür haben die Versuche von Davenport und Howe (Eng. a. Min. J. **44,** 314) gedient, bei welchen Schmiedeeisen bezw. Martin-Stahl einmal mit Eisenmangan, zum andern mit Aluminiumeisen versetzt wurden. In keiner dieser Proben wurde bei der späteren Analyse Aluminium gefunden. Ein im Eisen zurückbleibender Al-Gehalt (0·11—0·33 Proc.) erhöht nach den Versuchen von Spencer (Iron age **1887,** 22/12 S. 13) die Festigkeit, aber auch die Sprödigkeit, welche letztere sich durch Ausglühen herabmindern lässt. — (vgl. Dingl. **267,** 399.)

Die elektrolytische Abscheidung von Eisen erörterte Roberts Austin (Iron **29,** 484; Bg. u. H. Z. **47,** 88). Die Ablagerung des Eisens

ist mit Schwierigkeiten verbunden. Man benutzt eine Lösung von Eisensulfat und Magnesiumsulfat von 1·555 spec. Gew., welche nur schwach sauer reagirt. Um eine Eisenplatte von 560 g niederzuschlagen, war ein Strom von 0·089 Ampère nötig und dauerte der Niederschlag bis zu tauglicher Dicke 3 Wochen. Um die Eisenplatte leichter von der Kupferplatte, worauf sie niedergeschlagen, abheben zu können, wurde ein Häutchen von Nickel auf dem Kupfer niedergeschlagen. Das Eisen enthielt Spuren von Magnesium und 0·005 Proc. Schwefel; Dichte = 7·675, wenn ausgeglüht = 7·811. Zerreissversuche mit solchem Eisen ergaben 4·2 kg Bruchfestigkeit pro qmm; nach Erhitzung einer andern Probe auf 412° C. (Zinkschmelzpunkt) erreichte die Zugkraft 21 kg, einer ferneren auf 940° C. (Silberschmelztemp.) und 1300° (Aluminiumschmelztemp.) 24 kg. Jacobi in Petersburg fertigte schon 1870 solche Eisenplatten zum Drucken russischen Papiergelds an.

Zur Untersuchung der Beizbrüchigkeit des Eisens — der Eigenschaft desselben, nach längerer Einwirkung von Säuren spröde und brüchig zu werden (s. oben die Versuche von Fromme) hat Ledebur (St. u. E. **7**, 681, Bg. u. H. Z. **46**, 451) Versuche an Drähten und Stäben angestellt, welche, nachdem sie in Schwefelsäure von verschiedener Verdünnung teils ganz frei, teils an einem Ende mit Zink umgossen, während mehrerer Stunden gelegen hatten, einer Prüfung auf Zugfestigkeit und Biegsamkeit bezw. Biegungsfestigkeit unterworfen wurden; auch in Grubenwasser wurden die Drähte getaucht. An allen Probestücken wurde eine Abnahme des Festigkeitsmoduls bezw. der Tragfähigkeit festgestellt; nur Gusseisenstäbe machten eine Ausnahme. Auch wurde, in Uebereinstimmung mit den früheren Versuchen von Chandler Roberts (1880), eine Wasserstoffaufnahme in den gebeizten Drähten, im Betrage von 0·0021—0·0035 Proc. ermittelt. Es wird die Möglichkeit nicht in Abrede gestellt, dass diese geringen Mengen Wasserstoff, in Anbetracht der Moleculargrösse desselben, von Einfluss auf die veränderte Beschaffenheit des Metalls sein können. Auch Bädecker (Z. V. dt. Ing. **32**, 186) hat solche Beizversuche angestellt und gefunden, dass, ob in Schwefel- oder in Salzsäure, Puddeleisen und Flusseisen fast gleichmässig, harter Stahl rascher angegriffen wird, wobei die Biegungsfestigkeit des letzteren sehr erheblich verringert wird. Mässiges Erwärmen hebt die Wirkung der Beizung auf.

Härtebestimmungen. Im Vergleich zu der bisher üblichen Mohs'schen hat Th. Turner (Iron **29**, 381, 403; Bg. u. H. Z. **47**, 114; Verh. V. f. Gew. 1888, 40) sich zur Ermittelung der Härte von Mineralien und Metallen eines Apparates bedient, an welchem eine an einem mit Laufgewichten zu belastenden und auf Stahlschneiden aufgelagerten Hebel befestigte Diamantspitze so angebracht ist, dass mittelst derselben unter wachsender Belastung Striche auf dem zu prüfenden Gegenstande eingerissen werden; die zu ermittelnde Härte wird in Grammen der Belastung ausgedrückt. Mittels dieses Apparates hat T. folgende Härtescala aufgestellt:

Substanz	Mohs' Scala	Belastung in Gramm	Substanz	Mohs' Scala	Belastung in Gramm
Speckstein	1	1	Flussspath	4	19
Blei (Handels-)	1·5	1	Weicher Stahl	4–5	21
Zinn (desgl.)	2	2·5	Apatit	5	34
Steinsalz	2	4	Fensterglas	5–6	60
Zink (geglüht)	2·5	6	Härtestes Gusseisen . .	—	72
Kalkspath	3	12			

An den oben (S. 6) erwähnten, mit Si versetzten Stahlproben wurde ermittelt, dass mit der Zunahme von Si die relative Härte sich nicht sonderlich ändert: Stahl mit 0·098—0·13 Si-Gehalt zeigt die Härte bezw. von 18—20 g. Bei der Prüfung von Stahlschienen zeigte sich, dass die Zugfestigkeit mit zunehmendem C-Gehalt wächst und ebenmässig auch die Härte. Daher hängt die Kraft, welche erfordert wird, um eine messbare Ritzung hervorzubringen, von der Zähigkeit des Materials ab; es erläutert sich dies an nachstehender Reihe.

Material	Härte
Besonders reines Eisen, 32 kg pro qmm	17
Weiches Gusseisen	18
Weicher Stahl, 44 kg pro qmm	21
Bandagenstahl, 59 „ „ „	21—24
Gusseisen, grösste Festigkeit	21—24
Eisen für Walzen . . . . . ungefähr	30
Hartes Brucheisen . . . . . „	40
Sehr hartes weisses Eisen . . . . . „	70

Ein anderes Verfahren der Härtebestimmung des Stahls hat Barus (Wiedem. Ann. **7**, 413) auf das thermo-elektrische Verhalten von Stäben verschiedener Härte gegründet (Z. V. dt. Ing. **31**, 328). An einem aus einem weichen und einem harten Stahlstabe thermo-elektrischen Element entsteht ein Strom, welcher an der heisseren Stelle vom harten zum weichen Metalle geht, und der mit dem Härteunterschiede der Stahlstäbe stetig wächst. Wird daher ein Stab von bekannter Härte in 2 Teile gebrochen, deren eines Ende je mit den Drähten eines Galvanometers verbunden wird, während die anderen Enden zwischen sich die zu prüfende Stahlstange einschliessen, und wird die eine Contactstelle mittelst eines Dampfstroms erhitzt, so geht, wenn die Stahlmasse in der Nähe des erhitzten Endes weicher ist als der Taststab, ein Thermostrom von letzterem zu ersterem, im andern Falle in der umgekehrten Richtung (vergl. Barus u. Strouhal, Bul. Unit. Stat. Geol. Survey 1886, No. 27).

c) **Classification des Eisens.** Die Festigkeit und Leitungsfähigkeit von Drähten ist von A. Martens (Mitt. techn. Vers. 1887, Erghft. II) an deutschem und schwedischem Drahtmateriale untersucht worden, für die Zwecke des Bergbaus und der Telegraphie. Es wurden sieben schwedische und 20 deutsche Drahtsorten untersucht. M. stellte fest, dass durch Prüfung der Festigkeitseigenschaften in dem Zustande der fabrikmässigen Versendung die Eigenschaften des Materials nicht festgestellt werden können, sondern nur diejenigen, die es nach dem letzten Glühen erhält, und dass man daher das Material vor der Prüfung glühen muss.

Derartige Versuche über die Veränderungen, welche Drahtsorten durch Glühen erleiden, damit sie unter Verminderung der Festigkeit eine grössere Verwindungsfähigkeit erlangen, hat Krell in Petersburg angestellt. In den schwedischen Drähten ist ein Material von geringerer Festigkeit verwendet, welches nach einem mässigen Hartziehen die vorgeschriebene Festigkeit erreicht und in Zähigkeit den anderen Qualitätsvorschriften genügt. Das deutsche Material ist im Allgemeinen sowol geglüht wie im Anlieferungszustande fester, in der Verwindungs- und Biegungsfähigkeit, sowie in der Leitungsfähigkeit geringer wie das schwedische.

Die Bestimmungen des elektrischen Leitungswiderstandes wurden von Paalzow ausgeführt (Mitt. techn. Vers. 1888, Erghft. I), welchen H. Wedding (ebda) Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Kleingefüge und der Leitungsgüte des Telegraphendrahtes anfügte. Die Leitungsgüte wird durch feinkörniges Gefüge, den Gehalt an Mangan und Phosphor, sowie durch Steigerung der Bruchspannung und Dehnung beeinflusst. W. unterscheidet unter den brauchfähigen Drähten drei Gruppen.

Ueber die Festigkeit des Flusseisens im Dampfkesselbau sind Untersuchungen veröffentlicht (St. u. E **7**, 377), durch welche nachgewiesen wird, dass zu hartes Flusseisen, wiewohl in der Festigkeit den Vorschriften und Anforderungen entsprechend, durch Glühen und Ablöschen ein für das Nachrichten zu sprödes und unbrauchbares Material liefert; ähnlich äussert sich Kreuzpointner (St. u. E. **7**, 611; Bg. u. H. Z. 46, 398). H. White (Eng. **44**, 141) berichtet über Versuche mit basischem Stahl, und H. Martell (ebda, 131) über die gegenwärtige Lage des basischen Stahls als Schiffsbaumaterial (St. u. E. **7**, 614), letzterer namentlich über die Ergebnisse von 240 Zerreissversuchen auf den Glasgow Iron works in Wishaw. Das Naval Advisory Board hat (Z. V. dt. Ing. **31**, 264, 306) bei Versuchen mit Flusseisen, welches zu Schiffskesseln Verwendung finden sollte, ermittelt, dass, um eine möglichst hohe Elasticitätsgrenze zu erreichen, ohne das Material für die Zwecke des Schiffsbaues unbrauchbar zu machen, ein P-Gehalt von nahezu 0·1 Proc. und ein Si-Gehalt von nicht über 0·4 Proc anzustreben sei. Ueber die Wirkungen verschiedener Methoden der Flusseisenbearbeitung in der Blechfabrication berichtet J. Riley (Iron **29**, 497; St. u. E. **7**, 597) und behauptet die Vorzüge des Querwalzens im Vergleich zum Walzen in einer Richtung und den Einfluss des Ausglühens. E. Grosse hat (Glas. Ann. 1887, No. 230; Bg. u. H. Z. **46**, 201), für die Verwendung von Locomotivkesselblechen Bleche aus Schweisseisen mit solchen aus Martinflusseisen in Holzkohlenqualität auf dem Hörder Hüttenwerk verglichen.

Ueber die Widerstandsfähigkeit eiserner Bauconstructionsteile haben M. Möller und R. Lühmann (Verh. V. f. Gew. **1887**, 571, 701), sowie Bauschinger (Mitt. d. mech. tech. Labor. München **1887**, Hft. 5) Versuchsreihen veröffentlicht, im Anschluss an welche A. Martens „das Verhalten von Eisen und Eisenconstructionen im Feuer“ bespricht. (St. u. E. **8**, 76).

d) **Verschiedenes.** Die Minette-Bezirke im östlichen Frankreich und Luxemburg und Belgischer Hüttenwerke beschreibt Retz (Bull. ind. minér. **1887,** I, 1351) sowie H. Rémaury (Gén. civ. 1887; St. u. E. **7,** 818). Die Mineralindustrie in der Umgebung von Nancy wurde beschrieben von Cousin (Bull. ind. minér. **1887,** I, 1247).

B. Analytisches.

Zur Einführung einheitlicher analytischer Methoden in Eisenhüttenlaboratorien wird von A. von Reis (St. u. E. **8,** 93) eine Reihe analytischer Bestimmungen der für die Analyse der Eisen- und Stahlmaterialien in Betracht kommenden Elemente, welche sich wegen ihrer bequemen Ausführung und Zuverlässigkeit empfehlen, in Vorschlag gebracht und beschrieben. Eine ähnliche Zusammenfassung analytischer Methoden der Eisenanalyse ist (Iron **30,** 390) gegeben.

a) **Bestimmung des Eisens.** Zur Bestimmung metallischen Eisens in Schlacken schlägt G. Neumann (Z. anal. Ch. **26,** 530) vor, dasselbe, anstatt der Digestion mittelst Kupfervitriol und Bestimmung des Kupfers oder der Menge nicht zersetzten Vitriols, durch die mit Säure entbundene, ihm äquivalente Menge Wasserstoff zu bestimmen. Die letztere wird in einem von N. construirten und „Hydrometer" genannten Apparat aufgefangen und gemessen.

v. Reis (St. u. E. **8,** 96) giebt für den gleichen Zweck sowie bei vollständiger Analyse von Probeeisen nachstehendes Verfahren (nach Reinhardt) an: 1—5 g werden in 10—25 cbcm conc. HCl gelöst und auf 500 cbcm verdünnt; 100 cbcm davon werden erhitzt und mit $SnCl^2$lösung entfärbt. In einer Schale, 1·5 l fassend, werden 50 cbcm Manganlösung (200 g $MnSO^4$, 400 cbcm conc. H^2SO^4 u. 2600 cbcm Wasser) in 1 l kalten Wassers gelöst; die reducirte Eisenlösung mit 50 cbcm 5proc. $HgCl^2$ versetzt, in die Schale gespült und mit Permanganat titrirt.

Zur Bestimmung von Eisen neben Thonerde und Phosphorsäure weist L. Blum (Z. anal. Ch. **27,** 19) nach, dass der Niederschlag von Thonerde (Eisenoxyd und Phosphorsäure) nicht bis zur Vertreibung des Ammoniakgeruchs zu kochen sei, weil dadurch Thonerde in Lösung gehe, sondern dass nur auf die Gegenwart einer hinreichenden Menge von Salmiak zu sehen, der Niederschlag zum Kochen zu bringen und mit heissem Wasser auszuwaschen sei.

b) **Bestimmung des Kohlenstoffs.** v. Reis (St. u. E. **8,** 94) empfiehlt die directe Oxydation des Kohlenstoffs nach Gmelin (Oe. Z. **32,** 708) — mit der von Särnström empfohlenen Einschaltung einer 30 cm langen Schicht glühenden Kupferoxyds —, indem die Probe von 2—5 g mit Chromsäurelösung (1 cbcm = 1 g CrO^2), für jedes g Eisen 5 cbcm, übergossen wird, worauf 200 cbcm mit CrO^2 gesättigte Schwefelsäure von 1·65 spec. Gew. eingegossen und auf diese 50 cbcm H^2SO^4 von 1·10 spec. Gew. geschichtet werden; hierauf wird erwärmt.

Für geringe Kohlenstoffgehalte empfiehlt sich die colorimetrische Methode unter Benutzung der aus anorganischen Salzen zusammengesetzten Normale (s. unten). Graphit wird mittelst Auflösen in Salzsäure bestimmt (Einheitl. Methoden, auch in Iron); nach Tamm jedoch (St. u. E. **6**, 632) besser in Salpetersäure.

Um die, wie in früheren Arbeiten von Särnström und Brand[1]) nachgewiesene Entstehung von Kohlenwasserstoffen beim Digeriren in Säuren oder mittelst Kupfersulfat zu vermeiden, beschleunigt B. Blonet (Chem. N. **57**, 27; Chem. Z. Rep. **12**, 41) die Lösung des Stahls in Kupfersulfat, indem die Stahlprobe in der Kupferlösung auf ein Platinblech gelegt und mit dem positiven Pol von 1 oder 2 Daniell-Elementen verbunden wird. An dem negativen Pol wird ein Kupferblech angehängt, welches man dicht über der Probe anbringt. Das niedergeschlagene Kupfer wird wieder aufgelöst und schlägt sich an der Kathode nieder. Der Kohlenstoff wird oxydirt wie oben beschrieben.

Zabudsky mischt zur schnellen Bestimmung des Kohlenstoffs (Bull. soc. ch. **41**, 428; Z. anal. Ch. **26**, 111) das fein gepulverte Metall im Mörser mit einem Gemenge von trocknem Kupferchlorid und Chlornatrium, erhalten durch Eindampfen der sonst verwendeten Lösung von Kupfersulfat und Chlornatrium, (20 g Sulfat, 20 g Na Cl, 100 cbcm H^2O) zur Trockne; auf 1 g Metall kommen 4·8 g $CaCl^2$ oder 14 g der Mischung. Bei 2—3 g der Probe genügt $^1/_2$ Stunde zum Verreiben. Man bringt die Masse in ein Glas und wäscht den Mörser mit einer Lösung von Eisenchlorid aus; man erwärmt das Glas mässig und setzt später HCl zu. Nach 2—2·5 Stunde wird der kohlenstoffhaltige Rückstand filtrirt, bei 125—130° getrocknet und gewogen; das Gewicht wird, um den C-Gehalt direct zu ermitteln, mit einem empirischen Coefficienten multiplicirt, über welchen letzteren vergl. Orig. —

Die volumetrische Bestimmung des Kohlenstoffs strebt Wiborgh (Bg. u. H. Z. **46**, 223; Dingl. **265**, 502; St. u. E. **7**, 465; Oe. Z. **36**, 67) dadurch an, dass die mittelst Digestion durch Kupfersulfat und Oxydation des Kohlenstoffs durch CrO^3 und Schwefelsäure entwickelte Kohlensäure, anstatt im Kaliapparat, in einer Burette aufgefangen wird; da die Sperrflüssigkeit — Wasser — etwas CO^2 absorbirt, so ist die gefundene Menge CO^2, um auf C reducirt zu werden, anstatt mit dem Factor 0·253 (bei 18° C) multiplicirt zu werden, mit 0·28, bei C-armen Eisensorten mit 0·29 zu multipliciren. —

Die colorimetrische Bestimmung des Kohlenstoffs von Stead[2]) ist von Ridsdale (Journ. Soc. Chem. Ind. **5**, 585; Chem. Z. Rep. **11**, 10; Bg. u. H. Z. **46**, 266; Dingl. **268**, 288) dahin abgeändert worden, dass der salpetersauren Lösung des Kohlenstoffs 18 cbcm Natronlauge (anstatt 13 cbcm) und 30 cbcm siedendes Wasser zugefügt werden,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 18. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **6**, 26.

worauf man nach dem Schütteln 10 Minuten stehen lässt und auf 70 cbcm auffüllt. Das Chromometer enthält 3 Röhren, von denen die mittelste die Probelösung enthält, die seitlichen die Vergleichslösungen von verschiedener Tiefe der Färbung; die mittlere Röhre wird mit der zu prüfenden Lösung bis zu 20 Teilstrichen gefüllten, in den Vergleichsröhren wird die Probirlösung so hoch — mittelst Spritzkolben — gedrückt, bis der Farbton der zu prüfenden Lösung erreicht ist, was man in einem darüber gestellten Spiegel erkennt. Der Kohlenstoffgehalt der untersuchten Stahlprobe ist umgekehrt proportional dem Lösungsverhältnisse der Flüssigkeitssäulen.

Zu Normallösungen, mit welchen die zu prüfenden Stahllösungen zu vergleichen, hat W. Robinson (Iron **80**, 391; St. u. E. 8, 21) die Lösungen der neutralen Chloride von Kobalt, Kupfer und Eisen vorgeschlagen.

Die verschiedenen Methoden der Kohlenstoffbestimmungen werden von Neu erörtert (Bg. u. H. Z. **46**, 105), und wird daselbst (S. 121) ein von Finkener abgeänderter Ullgren-Apparat beschrieben, in welchem alle Kautschukverbindungen und Stopfen vermieden und durch eingeschliffene Röhren ersetzt sind, und welcher die CO^2 auf ihrem Wege zum Kaliapparat nirgends mit conc. H^2SO^4 zusammenkommen lässt.

c) **Bestimmung des Siliciums.** Nach Morgan (Chem. N. **56**, 82) wird zur schnellen Bestimmung die Eisenprobe (1 g bei 1 Proc. und mehr Si, 4 g bei Si-ärmerem Eisen) fein zerteilt 20 Min. in der Muffel bei Hellrotglut erhitzt, wodurch das Si zu SiO^2 oxydirt und aller Graphit verbrannt wird. Nach dem Erkalten löst man in HCl und scheidet die SiO^2 wie bekannt durch Eindampfen ab.

Turner (Chem. N. **56**, 49) bemerkt, dass bei Auflösen des Eisens in H^2SO^4 die Kieselsäure in phosphor- und titanhaltigen Eisensorten durch Phosphorsäure und Titanoxyd verunreinigt bleibt, so dass der Rückstand trotz völlig weissen Aussehens 20 Proc. fremde Substanzen enthält. Bei Behandeln mit Königswasser ist die Farbe des Rückstandes ein Zeichen seiner Reinheit.

v. Reis (St. u. E. 8, 96) empfiehlt nach Esser folgende Methode (modificirte Brown'sche), in 2 Stdn. auszuführen: Lösen des Eisens in Salpetersäure; dann werden für jedes g Eisen 10 cbcm conc. H Cl und 30 cbcm H^2SO^4 (1:1) zugesetzt, worauf die Lösung im Becherglase bis zur anfangenden Abscheidung von Eisensalzen auf Asbestplatte eingedampft werden. Man lässt abkühlen, setzt vorsichtig Wasser zu und filtrirt.

d) **Bestimmung des Mangans.** Im Anschluss an die Trennung von Eisen und Mangan mittelst Nitroso-β-Naphtol hat v. Knorre (Chem. Ind. **10**, 141) ein allgemeines Verfahren bearbeitet, wonach Eisen, Kobalt, Kupfer durch Nitrosonaphtol von Mangan, Aluminium, Blei, Cadmium, Calcium, Magnesium, Nickel, Zink, Quecksilber getrennt werden können.[1])

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 18, 72.

Bezüglich der Chloratmethode von Hampe stellt Meinecke (Chem Z. **11**, 137) klar, dass die früher erhaltenen Abweichungen, mittelst welcher keine vollständige Ausfällung des Mangansuperoxydes zu erzielen gewesen sei, dadurch herbeigeführt worden seien, dass die Verdünnung der salpetersauren Lösung nach geschehener Fällung des eisenhaltigen Superoxydes behufs Filtration desselben mit warmem Wasser geschehen sei, diese aber mit kaltem Wasser ausgeführt werden müsse, damit von dem Niederschlage nicht Mangan als Mn O in Lösung geführt werde.

Nach Reinhardt bewährt sich die Chloratmethode bei manganarmen Giesserei-Roheisen wegen der zugrossen Mengen von Si als unvorteilhaft; er wendet daher die von ihm abgeänderte Belani'sche Methode an (St. u. E. **7**, 709). Die Eisenprobe wird mit HCl und etwas $KClO^3$ zersetzt, eingedampft, filtrirt, das Filtrat mit HNO^3 versetzt und dann anstatt mit Ferrisulfat durch Zinkoxyd neutralisirt. Von dem zu 1 l aufgefüllten Filtrat wird in 250 cbcm das Mangan mit Natriumacetat, Bromwasser und Zinkoxyd gefällt, der Niederschlag mit Oxalsäure reducirt und der Ueberschuss letzterer mit Chamäleonlösung zurücktitrirt.

Eine titrimetrische Schnellbestimmung mittelst Kaliumpermanganat giebt Brand (St. u. E. **7**, 399; v. Reis ebda **8**, 96) an. In 2 Stunden können 24 Eisen- oder Stahl- oder Spiegeleisenproben, jede in zwei oder drei Parallelbestimmungen geprüft werden. Die Probe von 5 g wird im Messkolben (Ferromangan im Literkolben, andere Eisensorten in Halbliterkolben) mit 20 cbcm HNO^3 und 60 cbcm H^2SO^4 von 1·12 spec. Gew. auf dem Sandbad gelöst, auf 500 oder 1000 cbcm aufgefüllt und davon 3 Portionen zu je 100 cbcm (für Ferromangan 50 cbcm) in Erlenmeyerkolben auspipettirt. Jeder der letzteren ist vorher mit 4 g Mn-freiem Baryumsuperoxyd beschickt, 10 cbcm conc. HNO^3 und 300 cbcm Wasser hinzugefügt; man kocht bis zur völligen Zersetsung des Wasserstoffsuperoxyds, versetzt mit Zinkoxyd und titrirt mit Chamäleonlösung, welche für Spiegeleisen und Ferromangan 6 g, für Roheisen und Stahl 2 g im l enthält (v. Reis 9 g bezw. 1·8 g).

Andere volumetrische Methoden beruhen auf der Oxydation des Mangans mittelst Bleisuperoxyd in salpetersaurer Lösung zu Permanganat: Weissmann (Chem. Z. **12**, 205) titrirt das Permanganat mit einer Lösung von Eisenammoniakalaun (10 g mit etwas H^2SO^4 im l) und einer verdünnten Lösung von 1 g Kaliumpermanganat im l; die Anzahl der verbrauchten cbcm des Doppelsalzes mit dem Mn-Gehalt eines cbcm desselben giebt die Menge des Mn in der Probesubstanz. Morgan (Chem. N. **56**, 82; Chem. Z. Rep. **11**, 219) benutzt eine colorimetrische Bestimmung, indem das erhaltene Permanganat unter Verdünnung mit Wasser gegen die Farbentönung eines Permanganats aus Stahl von bestimmtem Mangangehalt verglichen wird. — Thorpe und Hambly (Journ. chem. soc. **1888**, 146, Chem. Z. **12**, 155) titriren das Permanganat mit Ammoniumoxalat, nachdem vorher das überschüssige Blei durch Schwefelsäure entfernt ist; man kann Mn in wenigen mg eines Stahls von nur 0·5 Proc. Mn-Gehalt nachweisen.

e) **Bestimmung des Phosphors.** Nach Iron **30**, 391 wird das Filtrat von der Siliciumbestimmung stark eingedampft und dann mit 50 cbcm Molybdänlösung (50 g Ammonmolybdat in 1 l H^2O mit 150 cbcm NH^3 von 0·88 versetzt) versetzt; man neutralisirt je nach Erfordernis mit Ammoniak oder Salpetersäure, so dass die Lösung schwach sauer bleibt; man lässt den Niederschlag absitzen, filtrirt auf ein gewogenes Filter, wäscht mit 5proc. HNO^3 aus und wiegt. — Vorwerk (Chem. Z. **11**, 98) empfiehlt die Methode von Meineke:[1]) Je nach P-Gehalt werden 0·8—3 g der Probe in einem 0·5 l-Glas in HNO^3 gelöst, 60 cbcm HNO^3 und 5 cbcm Chromsäurelösung (5 cbcm = 2 g CrO^3) zugesetzt und 15—20 Min. gekocht. Man lässt abkühlen bis auf 50—55° C., setzt 100 cbcm NH^3 von 0·96 spec. Gew. hinzu und fällt mit 75 cbcm der üblichen Molybdänlösung; nach 2 Stunden hebert man die klare Flüssigkeit ab und trocknet den feuchten Niederschlag im Porzellantiegel, verascht das Filter bei 400° C. und wiegt. Der blaugrüne Niederschlag enthält 1·754 Proc. P^2O^5. Zu volumetrischen Methoden benutzt Osmond (Bull. soc. ch. **47**, 745; Dingl. **264**, 576) die Reaction, dass Phosphormolybdat in einer Zinnchlorürlösung eine mit dem P-Gehalt zunehmende Blaufärbung hervorruft. Der auf Asbest gesammelte Niederschlag von Phosphormolybdat wird in 100 cbcm Zinnchlorürflüssigkeit (12 g kryst. $SnCl^2$ in 80 cbcm HCl gelöst und auf 1 l verdünnt) gelöst; die Tiefe der Färbung wird mit Lösungen von bekanntem P-Gehalt verglichen oder durch Ermittelung der Dicke einer Schicht derselben bestimmt, welche dieselbe Farbe zeigt wie ein blaues Glas, dessen Färbung einer bekannten Menge Phosphor entspricht (Crova's Spectrophotometer). — Nach D. Campbell (Journ. anal. Chem. **1**, 370; Chem. Z. Rep. **12**, 4) wird das durch Lösen von Molybdänsäure in Zinnchlorür erhaltene Molybdänpentachlorid durch Kaliumbichromat bestimmt, worauf das überschüssige Bichromat durch Eisenchlorür titrirt wird. Man löst den Phosphormolybdatniederschlag mit NH^3 vom Filter, verdünnt die Lösung mit 70—80 cbcm Wasser und setzt 15 cbcm HCl hinzu, darauf 6—9 Tropfen der Zinnchlorürlösung (20 g $SnCl^2$ in 35 cbcm HCl von 1·19 und 60 cbcm H^2O, erhitzt bis zur klaren Lösung) und 10 cbcm von 7proc. $HgCl^2$-Lösung; man lässt 12—15 cbcm Bichromatlösung (1·7474 g $K^2Cr^2O^7$ in 1 l Wasser) zufliessen, neutralisirt mit 10 cbcm NH^3, setzt $FeCl^2$-Lösung (2 g Eisendraht in HCl gelöst und mit Bichromat auf 1 cbcm = 0·0001 g P eingestellt) in Mengen von je 1 cbcm zu, bis Reaction mit Kaliumferricyanid auf einer Porcellanplatte eintritt und nimmt den Ueberschuss mit Bichromat fort. Der Differenz zwischen den cbcm Bichromat und den cbcm $FeCl^2$ giebt die zur Oxydation des $MoCl^5$ verbrauchte Menge Bichromat, von welcher 1 cbcm = 0·1 Proc. P.

Um die Phosphorbestimmung durch Untersuchung des Magnesia- oder Phosphormolybdänniederschlags zu controliren, indem man die Lösung mit Essigsäure ansäuert und mit Urannitrat titrirt, verbessert Malot (C. r. mens.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 19.

soc. ind. minér. 1887, April; Bg. u. H. Z. 47, 18) die Tüpfelmethode mittelst Kaliumeisencyanid unter Ersatz derselben durch Cochenilletinctur als Indicator. Die salpetersaure Lösung des Magnesiaphosphats wird mit Tinctur gerötet, die Färbung mit HNO^3 entfernt, die Lösung essigsauer gemacht und mit neutralem Uranitrat titrirt; bei Erreichung der gänzlichen Phosphatfällung erhält die Lösung eine grün-bläuliche Farbe, welche man zur Correction durch wenig Uranitrat in Braun überführt.

f) **Bestimmung des Schwefels.** Um die Fehlerquellen bei der Schwefelbestimmung durch Fällen der erzeugten Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum zu vermeiden, dampft B. Platz (St. u. E. 7, 256) die Eisenlösung zum Abscheiden der Kieselsäure bis zur zähen Beschaffenheit ein und giebt zu dem Filtrat kalte BaCl-Lösung hinzu, lässt 12 Stunden stehen und filtrirt; der Niederschlag wird geglüht und mit HCl behandelt, darauf wieder filtrirt und zur Wägung gebracht. (vgl. Tamm, St. u. E. 7, 627). — Nach v. Reis (St. u. E. 8, 95) wird der mittelst Zersetzung der Eisenprobe durch HCl entwickelte Schwefelwasserstoff in ein mit 50 cbcm Wasserstoffsuperoxyd und 50 cbcm 2·5 proc. NH^3 beschicktes Becherglas geleitet; nach Beendigung der Gasentwickelung kocht man die Flüssigkeit im Becherglase, säuert mit HCl an und fällt mit $BaCl^2$. — Eine volumetrische Methode wurde von Föhr (Chem. techn. Z. 1887, No. 8; Bg. u. H. Z. 46, 185) angegeben: Einleiten des mit verdünnter Schwefelsäure entwickelten Schwefelwasserstoffs in eine ammoniakalische Zinklösung; man giesst letztere sammt dem Niederschlage von Zinksulfid in eine verdünnte Lösung von Ferrisulfat ($Zn5 + Fe^2(SO^4)3 = ZnSO^4 + 2FeSO^4 + S$) und titrirt mit Chamäleonlösung, wo für 1 Schwefel 2 Eisen titrirt werden. — Entwickelt die Probesubstanz nicht hinlänglich Wasserstoff, so muss Zinkpulver zugesetzt werden. — Eine colorimetrische Probe durch Einleiten des Schwefelwasserstoffs wird nach Morgan (Chem. N. 56, 82) so ausgeführt, dass 0·5 g Probe in einem mit Leitungsrohr versehenen Kolben in 60 cbcm verd. H^2SO^4 gelöst und der Schwefelwasserstoff in einen mit 50 cbcm Bleilösung (0·2 g Acetat in 1 l Wasser) gefüllten Cylinder geleitet wird; die entstehende Färbung wird mit Lösungen eines Stahl von bekanntem Schwefelgehalt verglichen. — Die Zersetzung von Schwefelmetallen bewirkt Alb. Brand (Z. anal. Ch. 26, 222; Chem. Z. Rep. 11, 110) anstatt durch Chlorgas, mittelst festen Broms, welches in Kieselguhr eingelassen ist, woraus feste Stangen geformt werden.

C. Technisches.

1. Darstellung des Roheisens.

a) **Rohmaterialien.** Ueber das Minettevorkommen in Luxemburg und im östlichen Frankreich schrieben: Léon Metz (St. u. E. 7, 538; Z. V. dt. Ing. 31, 621; Glückauf 1887, No. 52), Schilling (Z. u. V. dt. Ing. 31, 677); ferner Simon, formation ferrugineure de Longwy (Bull. soc. ind. Miner. 1887,

1329). Die Eisensteingruben von Niederschelden werden beschrieben (Z. V. dt. Ing. 31, 1099.) Ueber die Eisenerze des Europ. Russlands machte Lehte (Z. V. dt. Ing. 31, 208) Mitteilungen. Die Erzlagerstätten Bosniens s. (St. u. E. 8, 29). Eine Beschreibung der Eisenerzgruben von Bilbao lieferte Head (Iron 30, 237; Eng. 44, 271). E. Reyer (Oe. Z. 35, 129) gab eine geologische Schilderung der amerikanischen Eisenerzlagerstätten, insbesondere derjenigen am Oberen See. — Der Manganerzbergbau in Chili ist skizzirt (Chem. Z. 11, 1619).

Bezüglich der Verwendung von Kiesabbränden wird (Chem. Z. 11, 185) auf die gute und den spanischen Kiesen vorzuziehende Beschaffenheit der deutschen, besonders der Siegener Kiese hingewiesen. — Das Verfahren von H. Hasenclever (D. P. 38780[1]) hat eine Erweiterung (D. P. 41333) dadurch erhalten, dass zur Verhinderung einer Condensirung des Wasserdampfs, sowie zur Beschleunigung der Oxydation des Zinksulfids und zur Erzielung starker Laugen die Kiesabbrände vor und während des Auslaugens mit heisser Luft oder mit Sauerstoff behandelt werden. Zur Ausscheidung des Zinkoxyds werden die Abbrände unter Druck mit Eisenchlorür, dünner Schwefelsäure, saurem Sulfat oder ätzenden Alkalien behandelt. — Zur vollständigen Abröstung von Eisenkiesen empfiehlt sich Dillner's Regenerativ-Röstofen (Bg. u. H. Z. 46, 295), da derselbe die Erzeugung jedweder Temperatur gestattet und die entstehenden Schwefelsäuregase sofort durch die Regeneratoren abgeführt werden.

Von neuen Steinbrechern und Zerkleinerungsmaschinen sei erwähnt der Doppelsectorenbrecher von M. Neuerburg (D. P. 31042), der Steinbrecher von Schrauz (Dingl. 265, 590), dessen Backen durch Gummibuffer nachgiebig befestigt sind; bei dem drehenden Steinbrecher von Lowry (Eng. 44, 635) ist inmitten des Schütttrichters ein konischer Reiber excentrisch aufgestellt, so dass das Haufwerk den sich verengenden Raum zwischen dem unteren Konusrand und die zusammengezogene Trichterwandung zu passiren hat; der Mantel des reibenden Kegels ist mit Längsrippen cannelirt. — Zum Verwaschen der Waschberge beim Eisenerzbergbau zu Morawitza im Banat ist von K. Schwarz ein Waschapparat eingeführt worden (Bg. u. H. Z. 47, 33), in welchem der zähe Bolus mittelst eines hochgepressten Wasserstrals zur Auflösung gebracht wird; der Apparat verwäscht in der zwölfstündigen Schicht 20—25 t Eisenerze.

b) **Hochofenbetrieb.** Aus der Erfahrung, dass höher oxydirte und der Bildung nach jüngere Erze wie Roteisenstein, Eisenglanz, Sumpferze leichter reducirbar sind als ein weniger oxydirtes Erz z. B. Magnetit, hat Wiborgh (Teknisk Tidskrift 1887, 3/4; Bg. u. H. Z. 46, 301; St. u. E. 8, 15) zur praktischen Probe der Erzreducirbarkeit einen kleinen Generatorofen construirt, in welchen die Erzprobe 30—40 g (stets von gleicher Korngrösse) in einem Drahtgewebe innerhalb eines Gasabführungsrohres eingehängt wurde. Zur

[1]) Techn. chem. Jahrb. 9, 22.

Messung der Temperatur in dem Generator wurden nach zweistündiger Feuerung Metalllegirungen eingehängt und wurde ermittelt, dass 30 cm vom oberen Rohrende 300°, 30 cm vom unteren Rohrende 800° waren. Die Erzprobe wurde während einer Stunde bis zu 400°, eine fernere Stunde bis zu 850° in den Ofen hineingesenkt, eine andere Probe desselben Erzes während zwei Stunden bis zu letzterer Temperatur. Das reducirte Erz wurde z. T. direct in Säure gelöst und das Eisen als Oxydul bestimmt, aus einer anderen Menge wurde der mit Säure entwickelte Wasserstoff volumetrisch und daraus der Anteil an metallischem Eisen bestimmt. Es fand sich, dass, wenn Rotheisensteine auf die gleiche Weise wie Magnetite behandelt wurden, erstere trotz niederen Gesamt-Fegehalts mehr Oxydul und darin mehr metallisches Eisen enthielten als die Magnetite. — In Bezug auf die Reduction der Eisenerze im Hochofen giebt L. Bell (Iron **80**, 258; Oe. Z. **35**, 494) an, dass — auf Clevelander Erz bezogen — pro 100 Tle. des Sauerstoffgehaltes durch Berührung mit CO dem Erze bei den verschiedenen Temperaturen entzogen werden:

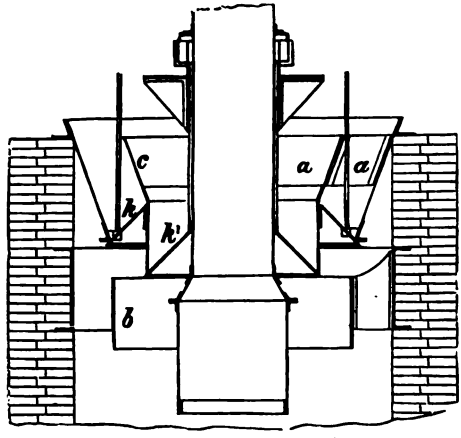
Zwischen 204 u. 238° C . . .	0·28 Proc.	Zwischen 421° C	6·21 Proc.
„ 264 u. 277°	1·31 „	„ schwacher Rotglühhitze	7·85 „
„ 410°	2·76 „	„ starker	24·10 „

Die Reducirbarkeit des Erzes ist von seiner Molecularstructur abhängig; das streng geröstete Clevelander Erz wird langsamer den O abgeben als das poröse leicht gebrannte Erzstück. Ausserdem aber, dass CO das Eisenoxyd nur unvollkommen reducirt, so oxydirt es, mit reinem Eisen — Eisenschwamm — in Berührung gebracht, letzteres in den Temperaturen zwischen 300 und 530°. Die im Hochofen von CO vollführte Reduction steht in Beziehung zur Temperatur: der C verbrennt vor den Formen fast ausschliesslich zu CO, die gleichzeitig gebildete CO^2 setzt sich mit C zu CO um bis zu einer Temperatur von 875° C. hinab, wo sie aufhört; dagegen beginnt C bei 427° Fe^2O^3 unter Bildung von CO^2, hauptsächlich jedoch von CO, zu reduciren. In dieser Zone, wo C fähig wird, die Erze zu reduciren, sollen letztere aber bereits reducirt ankommen. — Ueber die Bewegung der Beschickung in Hochöfen von verschiedener Form stellt F. Brabant (L'Industrie moderne 1887, 2—4; St. u. E. **7**, 395) Untersuchungen an, nach welchen, da die konische Form des Ofenschachts eine Beschleunigung des Niedergangs der Beschickung an den Wandungen verursacht, die in der Mitte der Beschickungssäule niedergehenden Materialien nur dann mit denjenigen an den Wandungen zu gleicher Zeit in der Schmelzzone anlangen können, wenn der Raumüberschuss im Schacht dem Raummangel in der Rast gleich ist. Schliesst sich an einen Schacht in der Form des abgestumpften Kegels eine cylindrische Rast, so hat man die Form ausgenützter Hochöfen — rastlose Form Lürmann's — bei welcher die Geschwindigkeit des Niedergangs der Beschickung am Rande grösser sein wird als in der Mitte.

In den baulichen Anordnungen des Hochofenschachts will W. Brüg-

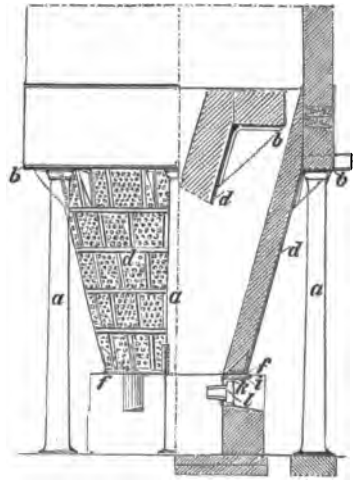
MANN (D. P. 41701), um den Uebelständen abzuhelfen, welche bei den Ausbesserungen unterer Teile des Kernschachtes für die darüber liegenden Teile entstehen, eine mehrfache Teilung des Kernschachts vornehmen, indem die Unterstützung der von einander unabhängigen Teile durch Träger, Consolen oder Ringe bewirkt wird, welche mit dem Rauchgemäuer, dem Blechmantel und einem besonderen eisernen Gerüste verbunden sind. — W. VAN VLOTEN hat seiner selbstthätigen Beschickungsvorrichtung (D. P. 39299, Zus. zu 34162) [1]) folgende Anordnung gegeben (Fig. 1): Die Beschickung wird in einen Raum *a* gekippt, der am zweckmässigsten durch eine ringförmige Scheidewand *c* in einen äusseren und einen inneren Teil eingeteilt ist. Der Raum *a* ist unten geschlossen durch zwei Kegel *k* und k^1 von verschiedenem Durchmesser. Beim Gichten rutscht die Beschickung auf diesen Kegeln nach aussen und fällt von dem äusseren gegen die Wand des Ofens, von dem inneren gegen den Ring *b*.

Fig. 1.



J. SCHLINK (St. u. E. 7, 620) entwirft einen Gichtverschluss, bei welchem eine mit Wasserdichtung versehene Verschlussglocke auf den Fülltrichter aufhitzt, dessen unterer Rand mit Fenstern und Verteilungskegel ausgerüstet ist. Ein Teil der Beschickung rollt durch die Fenster, ein anderer Teil rollt zur Mitte und giebt den Abschluss an das Mittelrohr zum Gasabzuge. Die Einrichtung wirkt gleichzeitig wie ein PARRY'scher Trichter und wie ein LANGEN'scher Apparat. — Die Gichtaufzüge der Amerikanischen Hochöfen nach dem Entwurfe von FAYETTE BROWN (Iron age 1887, 21/6; St. u. E. 7, 695; Dingl. 266, 389) sind in den Riverside Iron Works in Steubenville (Ohio), eine andere Anordnung, Erfindung von KENNEDY und SCOTT,

Fig. 2.



[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 28.

sind an den Oefen der Lucy-Works zu Pittsburg ausgeführt. — An der Neuerung in der Construction von Rast und Gestell des Hochofens von F. W. Lürmann (D. P. 40428) besteht die Erfindung in der Verbindung des oberen Tragkranzes *f* bei Hochöfen zu einem Tiegel *d*, welcher auf den Säulen *a* ruht (Fig. 2). Hierdurch wird es ermöglicht, sowohl die Rast als die Kühlplatten *i*, die Kühlkasten *k* und die Formen *l* durch diese Säulen *a*, also unabhängig von dem Untergestell, zu unterstützen.

Für den zuverlässigen Verschluss des Abstichlochs (St. u. E. 7, 569) nach vollendetem Abstich hat F. Weeren (D. P. 39302) eine Sicherheitsstopfstange construirt (Fig. 3 u. 4), welche aus dem mit der Platte *b* vernieteten Rundeisen *a* besteht, welches sammt jener in dem Halse *f* des Cylinders *c* beweglich ist; ist *b* zurückgezogen, so nimmt diese Höhlung den Lehmpfropfen auf.

Fig. 3.

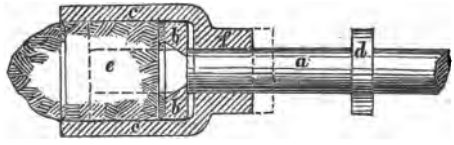
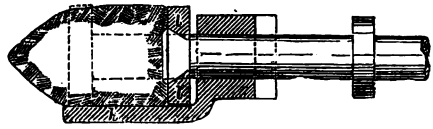


Fig. 4.



In Bezug auf das innere Profil des Hochofens spricht sich Ledebur (St. u. E. 7, 315; Bg. u. H. Z. 46, 319) gegen die Zweckmässigkeit rastloser Hochöfen aus, da derselbe das Aufsteigen der Gase an den Wänden stärker befördern wird als ein solcher in üblicher Form, wo die Gasentwicklung auf einen engeren Querschnitt rings um die Ofenachse herum beschränkt ist. Dagegen berichtet Lürmann (St. u. E. 8, 121) dass zu Kulebaki, Gouv. Wladimir, unter Zetsche's Leitung ein Hochofen ohne Rast im Juni 1887 in Betrieb gekommen, von 9144 mm Höhe und 12 cbm Inhalt, ca. 1·75 weit und mit 3 Windformen mit Brauneisenstein von 47 Proc. täglich durchschnittlich 8190 kg erzeugt habe, welches sehr hitzig war und ein brillantes Roheisen, Giesserei-Roheisen, für directen Guss gab.

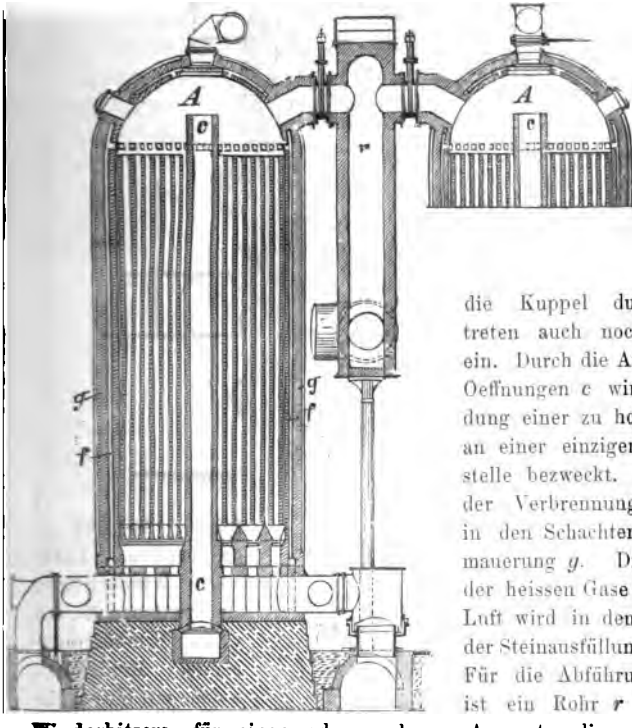
Ueber die Kosten des Hochofenbaues mit steinernen (Cowper-) Winderhitzern in heutiger Zeit im Vergleich zu denjenigen früherer Jahre (1870/72) gab Sir B. Samuelson (Iron 29, 486) aus den Betriebsresultaten seiner Newport Iron Works bei Middlesborough eine sehr lehrreiche Zusammenstellung, welcher Lürmann die Kosten einer Hochofenanlage in Rheinland-Westfalen gegenüberstellt (St. u. E. 7, 835).

Das neue Hochofenwerk der österr. Alpinen-Montan-Gesellschaft bei Hieflau ist in seinen hauptsächlichsten Einrichtungen beschrieben (St. u. E. 8, 88). — Die Hochofenanlagen der Rimamurany-Salgotarjaner Eisenwerks-Actiengesellschaft in Nagy-Röcze, in Likér, nebst den Walzwerken zu Ozd und Nadasd (Blechwalzwerk), dem Raffinirwerk zu Salgotarjan mit Wagenachsen, Draht- und Stiftenfabrik ist beschrieben (Bg. u. H. Z. 46, 259, 271). — Eine Darstellung der Anordnung und des Betriebs der Hoch-

ofenanlage des South Chicago-Stahlwerks gab deren Director Potter vor dem Iron und Steel-Institute (Iron 29, 502), welche nebst der seitens der englischen Hüttenleute sich daran knüpfenden Erörterung Lürmann (St. u. E. 7, 698) wiedergiebt.

c) Winderhitzung und Gebläsemaschinen. Bei dem Winderhitzer von F. W. Lürmann (D. P. 42051 und Zus.-P. 42579) treten die Gase aus einem inneren Schachte *c* (Fig. 5—7) sowol wie aus den Oeffnungen *c*, in den Seitenwänden desselben aus, soweit dieselben aus den Wärmespeichern hervorragen; wird der Schacht *c* bis oben unter die Kuppel durchgeführt, so treten auch noch Gase durch *a* ein. Durch die Anbringung vieler Oeffnungen *c* wird die Vermeidung einer zu hohen Temperatur an einer einzigen Verbrennungsstelle bezweckt. Die Erhitzung der Verbrennungsluft geschieht in den Schachten *f* der Aussenmauerung *g*. Die Verbrennung der heissen Gase mit der heissen Luft wird in dem Raum *A* über der Steinausfüllung bewerkstelligt. Für die Abführung des Windes ist ein Rohr *r* ausserhalb des Winderhitzers, für einen oder mehrere Apparate dienend, angebracht, damit der ganze innere Raum des Cylinders mit Wärmespeichersteinen ausgefüllt werden kann; der Wind wird, nach der neueren Anordnung, aus dem Wärmespeicher durch die Oeffnungen *h* und h^1 und die Schächte *f* in das rund um den Winderhitzer angeordnete Sammelrohr *r* niedergeführt, welches in der Ebene des zum Verbrauchsorte führenden Rohrs r^1 liegen kann. — An einem neueren Winderhitzer von H. Macco (D. P. 43119) haben die von einem winddichten schmiedeeisernen Mantel umgebenen verticalen Seitenwände eine gewölbeartige Gestalt mit nach innen gerichteter Bogenhöhe, und nur die stark abgestumpften Ecken des Mauerwerks, nicht aber die Seitenwände liegen an dem Umhüllungs-

Fig. 5.



mantel an, um den bei der Ausdehnung des Mauerwerks entstehenden Druck nur durch die Ecken des Apparates an den Umhüllungsmantel zu über-

Fig. 6.

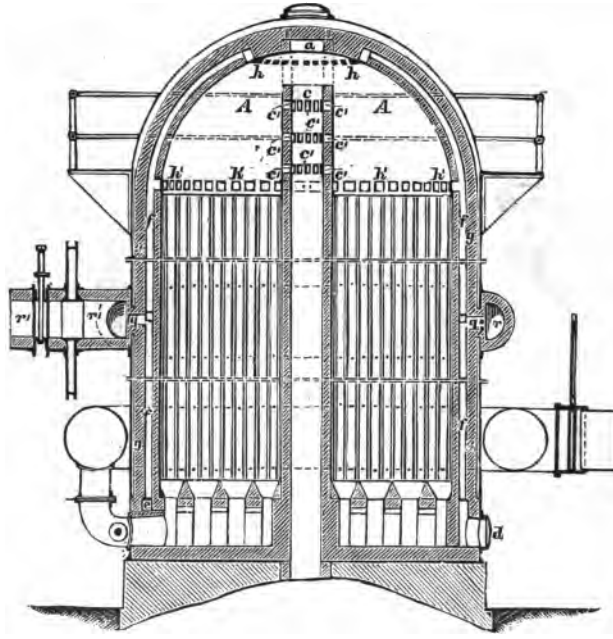
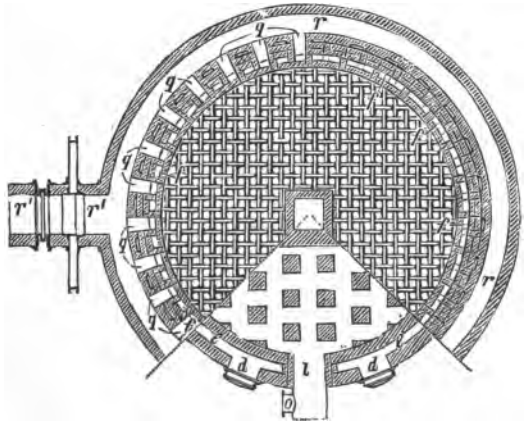


Fig. 7.



tragen. An den abgestumpften Ecken des Winderhitzers sind zwischen Mauerwerk und Umhüllungsmantel Hohlräume, welche mit einem Material von geringer Festigkeit angefüllt sind, angeordnet, zum Zweck, den bei der Ausdehnung des Mauerwerks entstehenden Druck zunächst aufzunehmen und durch die Zerdrückung des Füllmaterials eine gewisse Ausdehnung innerhalb des Umschlussmantels von vornherein zu gestatten. Ausserdem finden

sich eine oder mehrere innere Verankerungen an den der Wärme am meisten ausgesetzten Teilen von der Art, dass in die Verankerung eingeschaltete Ringe eine Ausdehnung der Verankerung vor dem Anliegen des Mauerwerks an die äussere Umhüllung gestatten. Mehrere Winderhitzungsapparate werden in der Weise combinirt, dass dieselben von einer gemeinschaftlichen Ummantelung mit zwischen je zwei Apparaten ausgeführter Blechwand umschlossen werden.

Die Verwendung dieser Apparate und ihre Erfolge in Verbindung mit einer wirksamen Gasreinigung auf Königin-Marienhütte in Sachsen und Redenhütte in Oberschlesien erörtert Macco in Z. V. dt. Ing. **32**, 180.

Zwei Gebläsemaschinen grösster Abmessungen der Friedrich-Wilhemshütte zu Mülheim a. R. werden beschrieben (St. u. E. **8**, 3); die Zwillings-Compoundmaschinen des Hochofenwerks zu Hieflau (St. u. E. **8**, 88); eine stehende Zwillings-Gebläsemaschine neuester Construction, (Iron **31**, 112; St. u. E. **8**, 210), welche auf den Stahlwerken von Edgar Thomson zur Aufstellung gelangt ist. — Die Ventilconstruction der Weimer'schen Gebläsemaschine, welche von den Weimer Maschine Works zu Lebanon Pa., gebaut wird, sind erläutert St. u. E. **7**, 366. —

d) **Nebenproducte.** Die Zink- und Bleiverluste bei den Oberschlesischen Hochöfen hat E. Jentsch (Z. O/S. Bg. u. H. Ver. **26**, 393; Bg. u. H. Z. **47**, 11) erörtert. Er zeigt, dass vom Bleigehalte 17·2, vom Zinkgehalte nur 19 Proc. wiedergewonnen wurden; die Verluste werden daher jährlich für Blei auf 2 100 000 M., für Zink auf 3 425 000 M. geschätzt. — Für die Zusammensetzung von Cyantitanstickstoff, welcher in nicht unbedeutenden Mengen in einer Hochofensau von 1871 gefunden wurde, bestätigt Reinhardt (Z. angew. Chem. **1888**, 24) die von Dammer und Kerl angegebene Formel Ti^5CN^4; die Flüchtigkeit dieser Verbindung besteht darin, dass Cy und N bei starker Hitze entweichen, während Ti in TiO^2 übergeht. —

2. Erzeugung des schmiedbaren Eisens.

a) **Herdfrischerei.** Die Herstellung von Schweissstahl wird nach Edw. D. Wassel in Pittsburg (D. P. 42671) in folgender Weise ausgeführt: die zu behandelnden Eisenstücke (alte Schienen, Stäbe, Barren, Packete etc.) werden behufs Verminderung des Kohlenstoffgehaltes in einem oscillirenden Ofen, dessen aus Kesselblech hergestellte Unterwand mit einem aus Eisenerz und pulverisirten feuerfesten Ziegeln hergestellten Futter angekleidet ist, zur Kirschrotglut erhitzt, dann mit geschmolzener Schlacke bedeckt und weiter erhitzt, bis der gewünschte Kohlenstoffgehalt des Materials erreicht ist.

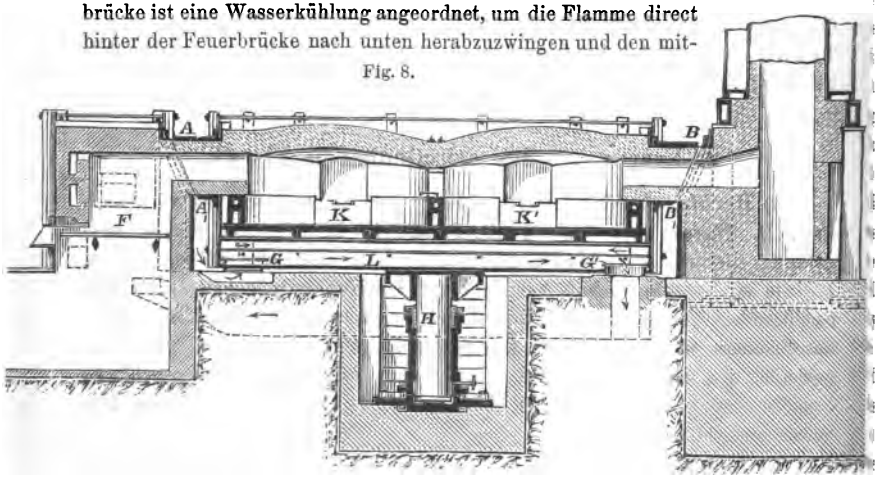
b) **Puddelprocess.** Vervollkommnungen des Puddelprocesses bespricht H. Kirk, zu Workington (Iron **30**, 214; St. u. E. **7**, 890), um die Darstellung von Schweisseisen im Wettbewerb gegen Flusseisen erfolgreicher

zu betreiben. Nicht immer das reinste Einsatzeisen giebt den günstigsten Verlauf des Aufkochens und das beste Stabeisen, sondern zum guten Verlauf der Charge müssen die Verunreinigungen in einem gewissen Verhältniss zum metallischen Eisen stehen; der Gehalt an Silicium darf vor Allem nicht zu hoch sein, 0·992—1·199 Proc. Es ist darauf hinzuzielen, dass die Zahl der Hitzen in 12 Stunden auf 9 gebracht werde. B. Wright, Wolverhampton, bemerkt dass auf den dasigen Monmore Green Ironworks mit vielem Erfolg das Puddeln in der Weise ausgeführt worden sei, dass in einem besonderen Herde das in einem Cupolofen geschmolzene Eisen mit Kalk zur Abscheidung des Phosphors und unter Einblasen von Wind auf die Oberfläche des Metallbades behandelt wurde; es hierbei wurde ein Gehalt $3\frac{1}{2}$ proc. Phosphor entfernt. Das sodann in den Puddelofen in ein Bad von Ferrosilicat eingebrachte Metall kam sehr schnell ins Kochen und $\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Einsetzen gelangte der letzte Ballen zum Hammer; das Eisen war ausgezeichnet sehnig.

Puddelöfen mit Siemens'scher Regenerativ-Feuerung sind nach Pacher (St. u. E. **7**, 820) mehrfach in Oesterreich und Ungarn seit Ende der sechziger Jahre in Betrieb. Neuerdings sind die Werke zu Salgotarjan und Ozd (s. oben S. 22) zur Regenerativfeuerung übergegangen; 12 grosse Puddelöfen mit einem Einsatze von 750 kg sind auf jedem Werke vorhanden, nach dem Patent Borbely ausgeführt.

Einen Puddelofen mit Regenerativ-Gasheizung hat die Přihradny'sche Eisenwerksgesellschaft construirt (Oestr. Pat., Dingl. **266**, 252), in welchem Gas und Luft von entgegen gesetzten Seiten kommend vor den Feuerbrücken in einer Linie auf einander treffen; vor jeder Feuerbrücke ist eine Wasserkühlung angeordnet, um die Flamme direct hinter der Feuerbrücke nach unten herabzuzwingen und den mit-

Fig. 8.



gerissenen Staubabzusetzen. — Eine neueste Form der Puddelöfen, welche in Witkowitz in Mähren, dem Orte der Erfindung, grosse Erfolge erzielt haben, ist

der drehbare Doppelflammofen von Gottfr. Pietzka daselbst (D. P. No. 40218 u. Zus. P. 42575; Glas. Ann. 12, Hft. 8; St. u. E. 8, 418). Fig. 8). Die zwei hinter einander angeordneten Herde KK^1 von identischer Form sind zwischen Feuerung und Fuchs um einen verticalen, durch die Längenmitte der vereinigten Herde gehenden Plungerkolben H, welcher in einem Cylinder mit unter Druck zu setzender Wasserfüllung beweglich ist, derartig drehbar, dass man abwechselnd den einen und den anderen Herd der Feuerung F nähern kann, um die Frisch- oder Martin-Stahl-Bereitung zu beenden, während der andere Teil frisch beschickt wird. Die hydraulische Hebevorrichtung kann auch durch eine solche mit Dampf oder durch eine Windevorrichtung ersetzt werden; auch können statt der Herde von gleicher Form solche von verschiedener Form und Grösse verwendet werden. Die Stossflächen AA^1 und BB^1 sind von konischer Form, damit sie beim Senken des Plungerkolbens H fest schliessen. Die Kühlung der Herdsohle erfolgt durch in derselben angebrachte Mäandercanäle L, welche mit zwei einander gegenüberstehenden Luft-Ein- und Ausströmungsstutzen G und G^1 versehen sind, von welchen immer, je nach der Stellung der beiden Herde, der eine oder der andere sich mit der die Feuerung speisenden Windleitung in Verbindung setzt. — Von diesen Oefen bestehen in Witkowitz sieben und ist der Ofen neuerdings auf dem Zawadzki-Werk der Oberschlesischen Eisenbahnbedarfs-Gesellschaft eingeführt worden. Der Drehofen gewährt in der 12stündigen Schicht mit 12 Hitzen von 10 Ctr. Einsatz die Darstellung von 120 Ctr. mit 6 Arbeitern, der Abbrand ist in Witkowitz von 9·8 auf 6·1 Proc. heruntergegangen, die Befeuerung hofft man durch eine — zum Patent angemeldete — Gasfeuerung auf 40 Proc. derjenigen im gewöhnlichen Puddelofen herabzuziehen. Selbstverständlich kann dieser Ofen auch als Flammofen für die Martinstahlbereitung verwendet werden.

Auf den Werken der North Chicago Mill zu Milwaukee ist man dazu übergegangen, das frisch vom Hochofen abgestochene Roheisen, wie dies in den Stahlhütten geübt wird, im Puddelofen zu verfrischen.

Zur Herstellung von Fasereisen wurde von Alb. Laude Long und Rich. Howson (D. P. 41114) ein Verfahren angegeben, nach welchem flüssiger Siemens- oder Bessemerstahl granulirt und die granulirte Masse auf dem Herde eines Flammofens aufgefüllt wird, dessen Herd mit flüssiger Schlacke oder Glas bedeckt ist, welche alsbald die Stahlkörner umgiebt, dieselben vor Oxydation schützt und deren fasrige Structur bewahrt; die Körner werden alsdann geballt und ausgewalzt wie Schweisseisen. Die fasrige Structur bleibt der Masse nach der Bearbeitung infolge der voraufgehenden schwammigen Beschaffenheit.

c) **Bessemerprocess.** *a*) **Der saure.** Eine Abänderung des Bessemerprocesses hat Carlsson zu Ulfshytte (Jern. Kont. Ann. 1887, V; St. u. E. 8, 55) angegeben. Nachdem das dazu verwendete Holzkohlenroheisen, Proc. 1·5—2 Si, 0·1—0·15 Mn, 4·0 C (3·9 Graphit und 0·1 gebunden), im Converter soweit verblasen, dass sich durch die blaue Flamme der Beginn der Ver-

brennung des Kohlenstoffs andeutet, wird das Blasen unterbrochen und ein nach den beabsichtigten Eigenschaften des Schlussproducts bemessenes Quantum in eine besondere mit Wiegevorrichtung versehene Pfanne, als „Reductionsmetall" abgegossen; dasselbe enthält C 4·15 Proc., Si 0·05 und M 0·07 Proc. Das Blasen wird dann fortgesetzt, bis nach Oxydation des grössten Teils der Kohle das Metall in weiches Eisen verwandelt ist; es enthält C 0·05, Si Spur, Mn 0·03 und S höchstens 0·02 Proc. Man setzt, da dasselbe meist rotbrüchig ist, Ferromangan und dann das Reductionsmetall zu und vergiesst den Stahl; derselbe enthält 0·2 C und 0·02 Si.

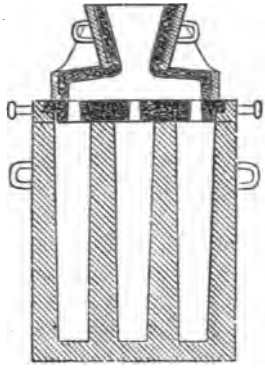
In dem Converter Walrand-Delattre wird zu Stenay (St. u. E. **7**, 392) zu dem sauren Verfahren ein Hämatit-Roheisen verwendet mit 2·00—2·5 Si und 0·05—0·06 P., 0·5 Mn und 0·05 S, von welchem 800—1000 kg eingesetzt und in 12—15 Minuten verblasen werden; nachdem die Flamme niedergegangen, wird die Birne gekippt und in eine Krahnpfanne ausgegossen. Da aus dem Stahl ausschliesslich Gussstücke hergestellt werden, so muss die Temperatur desselben ausserordentlich hoch sein; der Abbrand beträgt 16 Proc. — Nach den Erörterungen im Wermländischen Bergmannsverein (Werml. Ann. 1887, 28; Bg. u. H. Z. **47**, 29) gewähren zu kleine Bessemerconverter keine Vorteile, weil sie zu viel Abfall liefern; man hat daher in Avesta die Converter so vergrössert, dass man stündlich eine Charge von 1020 kg abbläst; die Ingots dürfen, falls man auf hohe Qualität hält, nicht zu gross ausfallen; verbleibt der Ingot 30 Minuten in der Schweissgrube, so ist er vollständig gleichmässig warm, aber man hat in Sandwiken 5—6 Zonen im Block von verschiedenem Kohlenstoffgehalt, sogar härtere Knoten darin nachgewiesen.

β) **Der basische Process.** Zu dem basischen Processe in dem Walrand-Delattre-Converter (St. u. E. **7**, 390) zu Stenay wird ein Roheisen von der Zusammensetzung Proc. 0·80—1·00 Si, 2·00—2·50 P, 1·00—1·50 Mn, 0·10—0·02 S verwendet; die Birnen haben 800—1100 kg Einsatz und erfolgt deren Drehbewegung von Hand; die Düsen liegen so hoch, dass sie nicht mehr als 10 cm Metallsäule über sich haben; der Kalkzusatz beträgt 15 Proc.; das ganze Blasen dauert 8—10 Minuten und geht ohne heftige Reaction und ohne Auswurf vor sich. Man überbläst und setzt 1 Proc. Ferromangan zu, worauf das Fertigproduct die Zusammensetzung hat Proc. 0·10—0·8, 0·6—0·2 P, 0·03 S, 0·40—0·25 Mn. Der Abbrand erreicht etwa 20 Proc., die Dolomitfütterung hält 80—90 Güsse aus. Der heisse Gang des Verblasens rührt, wie nachgewiesen, von der energischen Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlensäure her, da die austretenden Gase sehr viel CO^2, gemischt mit Stickstoff enthalten. — Ueber den gegenwärtigen Stand und die Verbreitung der Kleinbessemerei giebt Stercken (Z. V. dt. Ing. **31**, 489; Bg. u. H. Z. **46**, 333) eine eingehende Darstellung, welche durch die Beschreibung des Clapp-Griffith-Processes in den Verein. Staaten (St. u. E. **7**, 316) eine lehrreiche Ergänzung enthält. — Ueber die Handhabung des Thomasverfahrens auf den Stahlwerken von Longwy berichtet Mussy (Bull. soc. ind. minér. **1887**, 1493).

Mehrfache Verfahren beschäftigen sich mit der Erzielung kleiner oder leicht teilbarer Gussblöcke. Kurtzwernhart und Bertrand in Zuckmantel bei Teplitz haben ihrer früheren Anordnung[1]) zum Guss von Flusseisen- und Stahlblöcken mittelst Gassammlers eine Abänderung (D. P. Zus. 40383) dahin gegeben (Fig. 9 u. 10), dass die früher über eine Anzahl von Untercoquillen aufgesetzte Gussform (Gassammler) durch eine aus feuer-

Fig. 9.

Fig. 10.



festem Material hergestellte Platte mit darauf befindlicher Form mit eingebauten Sätteln *abcd* ersetzt wird. Hierdurch bleibt die Druckhöhe erhalten, der erstarrte Gusskopf wird aber an Gewicht geringer. Eine passende Anordnung der Untercoquillen ermöglicht ferner ein schnelleres Abgiessen, da durch die Communication des fliessenden Eisens über den Sätteln ein öfteres Nachfüllen erspart wird. — Nach dem Verfahren von James d'Arcy Boulton in Jersey City, V. St. A. (D. P. 41977) soll ein continuirlicher Flusseisenblock hergestellt werden, welcher sich in eine Anzahl von Einzelblöcken bestimmter Länge zerlegen lässt, indem in bestimmten Abständen auf dem Umfange des continuirlichen Blockes und senkrecht auf dessen Länge „kalte Schweissungen“ veranlasst werden. Die Form wird aus einzelnen auf einander zu setzenden Abteilungen derart gebildet und der Guss des Blockes derart bewirkt, dass, nachdem eine (untere) Formabteilung mit dem flüssigen Metall gefüllt ist, man eine zweite (obere) Formabteilung auf die nunmehr untere senkrecht und genau passend aufsetzt, diese füllt, dann wieder eine Formabteilung aufsetzt, wieder giesst u. s. f. Während des Aufsetzens der leeren (oberen) Form auf die bereits gefüllte (untere) kühlt sich der Guss der letzteren am Rande ringsherum etwas ab, und bildet sich so beim Füllen der zweiten Form, was oben „kalte Schweissung“ genannt wurde, während im übrigen der Inhalt der unteren Form seine Temperatur bewahrt und dem in die aufgesetzte Form gefüllten Metall ermöglicht, dem Schwinden in den unteren Formen entgegenzuwirken.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 31.

Eine Giesspfanne von Goodwin und How (Eng. **44**, 571; Iron **31**, 29; St. u. E. **8**, 123), ist nach dem Princip der von Dill[1]) construirten, mit einem Scheider versehen, der aus Eisenstäben hergestellt und mit feuerfestem Material umkleidet ist, auch schnell herausgehoben werden kann. — Eine andere von Barrow (Rev. univ. 1887, 95; Dingl. **266**, 309) construirte Pfanne ist mit ihren Tragzapfen in von Federn unterstützten Ständern gelagert, so dass, wenn die Pfanne einmal von dem Arbeiter mittelst der angebrachten Handhabe geneigt worden ist, um die genügende Stralstärke zu erreichen, sich dieselbe um so mehr hebt als sie leichter wird und einen fortdauernd gleichmässigen Stral giebt.

Auf die Darstellung von Thomasschlacke von geeigneter Zusammensetzung ist das Verfahren von C. Scheibler (D. P. 41303)[2]) gerichtet; das frühere Verfahren wird in der Art abgeändert, dass nach Bildung der phosphorsäurereichen, eisenarmen Schlacke die sämmtliche Schlacke und das Metallband aus der Birne ausgegossen und dann der Process unter Hinzufügung des Kalkzuschlags in einem mit basischen oder neutralem Herd versehenen Flammofen beendet wird. — Mit dem Studium der krystallographischen Eigenschaften und chemischen Zusammensetzung der Thomasschlacke beschäftigen sich mehrere Arbeiten: Nach Bücking und Linck in Strassburg i. E. (St. u. E. **7**, 245; Bg. u. H. Z. **46**, 187) treten in den Thomasschlacken drei verschiedene Verbindungen auf: a) sechsseitige Säulen von brauner Farbe, deren Zusammensetzung der Formel $4\,Ca^3P^2O^8 + Ca^3Si^5O^5$ entspricht, und die dem Apatit analog constituirt sind mit 36·77 P^2O^5; b) monokline Krystalle von diamantartigem Glanz und blauer Farbe, ihre Zusammensetzung entsprechend der Formel $4\,Ca^3P^2O^8 + 3\,Ca^3SiO^5$, und endlich c) dünntafelartige Krystalle von rhombischer Form und brauner Farbe, welche den von Groddeck und Hilgenstock untersuchten entsprechen, von der Zusammensetzung $Ca^4P^2O^9$, also das vierbasische Kalkphosphat; endlich noch verschiedene Ausscheidungen anderer Art. — Eine ähnliche Untersuchung haben Stead und Ridsdale (Iron **29**, 508; St. u. E. **7**, 599) ausgeführt, und dieselben beschreiben sechs verschiedene krystallisirte Verbindungen; neben der Phosphorsäure wiesen sie auch vanadinsaure Verbindungen nach. Der übrige Teil der Arbeit verbreitet sich über die Verwertung der Schlacke in der Landwirtschaft und ihre Wirkungsweise im Culturboden. — C. Hilgenstock (St. u. E. **7**, 557) hat auf künstlichem Wege die Verbindung $Ca^4P^2O^8$ dargestellt und dieselbe in Form von wasserfarbig klaren hexagononalen Säulen erhalten; nach seinen Beobachtungen krystallisiren in den Schlacken zuerst die rhombischen Tafeln, dann die hexagonalen Nadeln, beide aus Tetraphosphat bestehend aus, dann die blauen, glänzenden monoklinen Täfelchen, reicher an Kieselsäure, sowie die von Stead und Ridsdale als Kalkferrat und Aluminat erkannten farnkrautartigen schwarzen Nadelbüschel, entsprechend

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **7**, 18. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 83.

den Schmelztemperaturen dieser Verbindungen. Schmilzt man das Pulver der drei ersten Verbindungen auf basischer Unterlage mit Eisen zusammen, so wird keine Phosphorsäure reducirt, sie charakterisiren sich daher als vierbasisches Phosphat. — Die Kieselsäure begnügt sich beim Thomasiren mit einem Aequivalent Kalk, da in verdünnter Säure das Silicat $Ca\,Si\,O^3$ ausgezogen wird. — Ueber das Verhalten der Thomasschlacke in kohlensäurehaltigem Wasser hat v. Rees (Chem. Z. **11**, 935) eingehende Untersuchungen angestellt und gefunden, dass 25—33 Proc. vom Hoyermann'schen Präcipitat bis zu 51·7 Proc. in Lösung übergeführt werden konnten.

γ) **Der Martinprocess.** Im Vordergrund des Interesses stehen die Erfolge, welche Wailes in dem von Riley und Dick construirten, sogenannten Batho-Ofen, mittelst des basischen Verfahrens erzielt hat. (Iron **30**, 284; St. u. E. **7**, 718, 848; Dingl. **266**, 488). Es ist dies derselbe Ofen, welchen Riley zuerst auf den Blochairn Steel Works angelegt hat[1]), mit freistehenden Wärmespeichern und einem von allen Seiten zugänglichen Schmelzherde von oval cylindrischer Gestalt. Der Herd eines 12 t-Ofens bedarf 300 Stück basischer, aus Dolomit und Teer hergestellter Steine (230 × 3 × 33 mm), unter einem Druck von 150 t auf die Flachseite gepresst, welche rasch in Hitze gebracht werden können; dem basischen Material zur Ausfüllung der Böschungen werden 8—12 Proc. Kieselerde beigemischt, welche Mischung auch zum Ausbessern des Herdes verwendet wird. Schlackenroheisen mit 1·5 Si und 3·75 P, versetzt mit 20 Proc. Schmiedeeisenabfällen gab auf den Werken der Staffordshire Comp. ausgezeichnete Resultate, $^3/_4$z. Rundstahl bei 234—238 qmm Querschnitt von 36 kg Bruchfestigkeit pro qmm, 28·75—30·28 Proc. Dehnung bei 200 mm Länge. — Auch M. Harbord äussert sich (Eng. **44**, 637) über die Vorzüge des basischen Siemensprocesses, für welchen er Roheisen von einem Gehalt mit 2·5 Proc. P, 1·25—1·5 Proc. Mn, 0·1 und weniger S, und nicht über 1·0 Proc. Si empfiehlt.

Nach Oe. Z. **35**, 173; Dingl. **266**, 251 sind auf dem Werke von Carnegie, Phipp & Co. vier Martinöfen mit einer Fassung von 35 t im Betriebe, deren Herd etwa 30 Proc. grösser ist als der Einsatz, wenn mit Erzzuschlag gearbeitet wird, und gewöhnlich 700 mm tief. — Auf den Oberschlesischen Werken zu Borsigwerk und Königshütte sind neuerdings Martinstahl-Ofenanlagen (3 bezw. 2 Oefen) nach Siemens'scher Construction mit unter dem Ofen liegenden Wärmespeichern, zu 15 t Fassung errichtet worden (Verf.). — Eine ähnliche Stahlofenanlage mit seitlich angebrachten freistehenden Wärmespeichern hat C. Steffens (St. u. E. **7**, 882) entworfen. In dem Stahlöfen von Thwaite-Stewart (Iron **30**, 214; Dingl. **266**, 58) wird das Rohmaterial in einem Cupolofen geschmolzen, sammelt sich in einem Vorherd, durchfliesst von da ein schräg geneigtes Rohr, welches die Stelle eines Converters vertritt und in welchem das Eisen unter Zutritt von

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 15.)

Wind entkohlt wird, um dann in einen Flammofen-Schmelzherd zu gelangen; hier wird dasselbe mittelst Gasen und vorgewärmter Luft sowie unter Zusatz von Erzen, Eisenabfällen und Ferromangan auf die gewollte Zusammensetzung gebracht.

Die zweckmässige Verwendung von Dolomit, Magnesia und Chromerz erörtert C. Sorge (St. u. E. **7**, 851), indem er die Herstellung der Herdböden und Wände aus gepressten Flachziegeln anstatt aus gestampfter Masse aufzuführen empfiehlt, deren Aufbrennen bis zur Sinterung in mehreren Lagen von nur 3 cm bis zur Stärke von 100—300 mm viel Zeit und Brennmaterial erfordert und eine einzige schlecht aufgetragene Schicht den ganzen Herd verderben kann. Nach einem österreichischen Patent von Leop. Pszczolka in Graz (Dingl. **266**, 258) wird eine Mischung von 80 Proc. Dolomit oder Magnesit, mindestens 15 Proc. Bauxit und etwa 5 Proc. Chromerz als geeignete Ausfütterung von Martin- und Cupolöfen angegeben behufs Entfernung von S und P aus Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen.

Ueber die schwedischen Versuche in der Verwendung von Chromerz berichtet Odelstjerna, (durch Leo St. u. E. **7**, 893), dass in Stridbergs Martinhütte ein 3 t haltender Ofen mit Chromerz auf Chamottunterlage gefüttert wurde, während an den Wänden zwischen Chromerz und Dinassteinen ein schmaler Spalt gelassen wurde; das Erz wurde in ganzen Stücken eingebracht und die Zwischenräume mit Mörtel (75 Proc. gemahlenes Erz, 25 Proc. Kalk) ausgestrichen; Chargen von 40 Proc. Roheisen und 60 Proc. Schrott verliefen in drei Stunden, solche aus 90 Proc. Roheisen und 10 Proc. Schrott in $3^1/_2$ Stunden, jedesmal unter heftigem Kochen, der Stahl enthielt jedesmal 0·1 Proc. C. Derselbe war so zähe, dass Blöcke von 200 qmm, welche von gewöhnlichem Stahl, einseitig eingeschroten, bei vier Schlägen zu Bruche gelangten, auf Chromerzherd gefrischt zweiseitig eingeschroten werden mussten und erst bei 16—18 Schlägen brachen.

In Bezug auf die Herstellung blasenfreier Blöcke äussert sich derselbe Metallurg (Jern. Kont. An. 1887, IV; St. u. E. **7**, 745), dass nicht gerade der dichteste Stahl immer der beste; je wärmer der Gang im Martinofen, desto weniger Gase nimmt im allgemeinen das Bad auf. Das beste und zuverlässigste Verfahren bei einem Gasüberschuss ist, nach Maassgabe der Schmiedeprobe, vor dem Abstiche das Bad unter Abschluss der Gas-, Luft- und Schornsteinventile abkühlen zu lassen, Ferromangan zuzusetzen, das Bad umzurühren und dann abzustechen; ebenso lässt man Metall, was beim Abstiche zu heiss war, in der Pfanne abkühlen. Auch F. Durfee (Proc. U. St. New. Inst. **18**, No. 3; Eng. **44**, 560) bemerkt, dass mit der grösseren Flüssigkeit des Metalls der Gehalt an Blasen abnehmen muss und dass diese Flüssigkeit durch Zusatz von Aluminium erhöht werde.

Der französische Geschützstahl wird aus Martinstahl mit einem Zusatz von Ferrosilicium hergestellt. Dieses Verfahren hat sich in Schweden und Frankreich anstatt des wiederholten Schmiedens (Krupp'sche Geschütze) eingebürgert. Infolge des hohen C-Gehalts ist das Product hart und besitzt

eine bedeutende Elasticität und Festigkeit (C. r. Soc. ind. minér. **1885**, 154; Dingl. **266**, 304).

d) **Directe Darstellung von Eisen und Stahl.** Der Stückofen-Martinprocess für die directe Stahlerzeugung aus phosphorreichen Seeerzen ist als die wertvolle und erfolgreiche Erfindung von Chr. Hussgafvel zu Porsaskoski bezeichnet worden, während dem Bergingenieur Solitander das Verdienst gebührt, die Bedeutung des Stückofenproducts für die Martinöfen erkannt zu haben. Die Ausführung dieses Verfahrens ist von Tigerstedt (Jern. Kont. An. **1887**, 75) und nach dem Originale von Leo beschrieben (St. u. E. **7**, 470; Bg. u. H. Z. **46**, 443). Die Seeerze haben etwa 36 Proc. Eisen und 0·5 Proc. Phosphor. Der Stückofen ist ein 24′ hoher, eiserner, mit $1^1/_2$″ starker, feuerfester Auskleidung auf 7′ Höhe versehener Schachtofen mit einem Gestell, welches unter dem Ofen fahrbar und auswechselungsfähig angebracht ist; in demselben tritt der Wind durch 4 Oeffnungen, je in 2 Etagen gelegen, ein, nachdem er, zur Erwärmung bis zu 150° C, vorher zwischen den Blechwänden spiralig herumgeführt ist. In dem Ofen werden in 24 Stunden 120 Chargen (1 t Kohlen, 200 Pfd. Erz und 5 Proc. Kalkstein) durchgesetzt, wobei, je nach Temperatur und Pressung des Windes ein weiches Eisen oder hochgekohlter Stahl sich bildet. Vermehrter Wind giebt kohlenärmeres Eisen, verminderter Wind giebt kohlenreicheres Eisen und endlich Roheisen. Die harten Stahlstücke enthalten 0·7—0·8 P, die weicheren 0·3 Proc., aber letztere enthalten auch Schlacken, Kohlen und unreducirte Erzstücke und geben daher im Martinofen bis 30 Proc. Verlust; auch hält die Schlacke beim Erblasen der weichsten Stücke 30—35 Proc. Eisen. Die Tagesproduction des Stückofens beträgt aus Seeerzen 2050 bis 2800 kg, wenn 40 Proc. Puddelschlacke mit vergichtet werden, bis 3400 kg. In dem basisch, mit 12″ dickem gestampftem Dolomitboden ausgefütterten Martinofen werden 5700—6500 kg Eisen auf einmal möglichst schnell eingeschmolzen; der Ofen wird mit Torfgas beheizt und mit Gebläse betrieben; die Entphosphorung weicher, schlackenvoller Stücke geht dabei schlechter von statten, der Zusatz an Kalkstein beträgt für jedes Procent P der Charge 33—50 kg, das Abziehen der Schlacke erfolgt unausgesetzt, nach dem jedesmaligen Nachsetzen von Materialien. Der Pgehalt muss dabei so abgepasst werden, dass er bei Beendigung des Kochens entschwunden ist, weil danach das Stahlbad nur schwer in der erforderlichen Hitze zu erhalten ist. Zum Schluss des Schmelzens wird Ferromangan zugesetzt. Das Stahlproduct wird in 6 Marken eingeteilt, und enthält

das beste und weichste . . .	0·06—0·08 C	0·2—0·3 Mn	0·04—0·06 P
„ wenigst gute und sprödeste	0·30—0·45 „	0·6—0·7 „	0·06—0·10 „

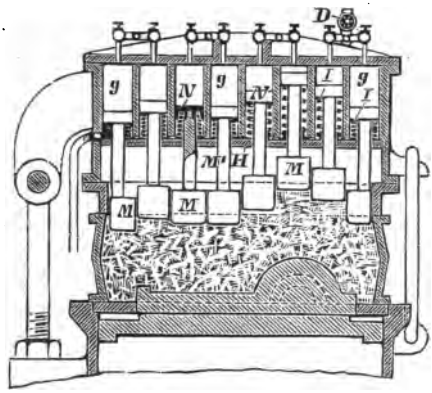
Der Abbrand beträgt 8—12 Proc., an Blöcken erhält man dagegen nur 80 Proc. — Die Beschreibung der Stahlwerkshütte zu Terni s. St. u. E. **7**, 856, Z. V. dt. Ing. **31**, 26.

3. Verarbeitung des Eisens.

A. Durch Giessen.

a) **Formen.** Nach dem Formverfahren von Thien in Warschau (D. P. 41937) werden die aus Metall hergestellten Modelle, um die Formmasse im Kasten zu verdichten, im Formkasten erwärmt; die darauf folgende Abkühlung erleichtert das Ausheben des Modells. — Um die Handarbeit bei dem Einstampfen des Formsandes zu beseitigen, ist von Matth. Rob. Moore in Indianopolis (Indiana, V. St. A.) eine Formmaschine mit unabhängig von einander wirkenden Stampfern construirt worden (D. P. 42009). Diese Formmaschine (Fig. 11) drückt die ungleich hohen Schichten über dem Modell mit specifisch gleicher Pressung, bis der Widerstand der verdichteten Sandschichten unter jedem Stampfer dem Druck des wirkenden Mittels gleich geworden ist. Jeder Stampfer ist unten mit einem geeignet breiten Kopf *M* und oben mit einem Kolben *N* versehen, welcher in einem mit Dampf oder Luft betriebenen Cylinder *g* geht. Nach jeder Wirkung werden die Stampfer jeder für sich durch unter dem Kolben *g* angebrachte Federn in die Höhe gehoben. Für die Inbetriebsetzung bringt man die Formkasten unter die Stampfer *M* und öffnet dann das Ventil *D*. Das auf die obere Fläche der verschiedenen Kolben *M* drückende Medium treibt die ganze Serie der Stampfer gegen den in dem Formkasten befindlichen Sand und zwar bis zu der Höhe, wo ein bestimmter Widerstand den verschiedenen Stampferköpfen entgegentritt, sodass der Sand gleichmässig zusammengepresst wird. Ausserdem beschreibt die Patentschrift noch eine Modification, bei welcher der Dampf- oder Wasserdruck durch das Gewicht der einzelnen Stampfer, welche in geeigneter Weise in einem Rahmen vereinigt sind, ersetzt wird.

Fig. 11.



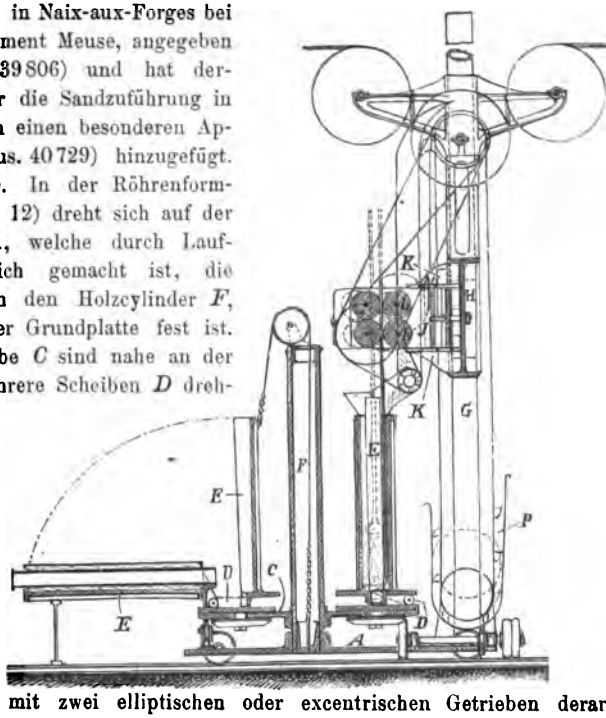
Die Formmaschine von Geo. Guntz in Wilkes Barre, Pa., ist mit Drehscheibe und Sandschütter (D. P. 41575) versehen, indem erstere vier kreisförmige Ausschnitte zur Aufnahme der Formkasten besitzt. Die Mittelpunkte dieser Ausschnitte liegen auf einem dem Drehscheibenumfange concentrischen Kreise, so dass bei der unterbrochen angeordneten Drehung der Scheibe der Formkasten zuerst mit Sand gefüllt, dann der Sand gepresst, darauf das Modell aus dem Kasten entfernt und schliesslich der fertige Kasten durch einen neuen ersetzt wird. Patentirt ist der Bewegungs-

mechanismus, welcher eine zeitweise Drehung der Drehscheibe hervorruft, und der Sandschütter, welcher eine bestimmte Menge zeitweise in den Formkasten entleert.

Eine andere Formmaschine von Sigm. Schudel in Traisen, Nied. Oesterreich (D. P. 40006), verrichtet das Einstampfen des Sandes, das Herausheben des Modells und das Wenden und Schliessen der Formkastenhälften. (St. u. E. **7**, 664; Z. V. dt. Ing. **31**, 770). — Für die Befestigung der Kernstücke verschiedener Wandstärken hat Thiesen & Co. zu Berlin (D. P. 39935; St. u. E. **7**, 664) doppelköpfige Kernnägel erfunden, deren Köpfe mittelst Schraubenmuttern auf dem mit Spindel versehenen Nägeln verstellbar gemacht sind.

Ein neues Formverfahren zur Herstellung von Muffenröhren (unter Anwendung auf die Somzée'sche Muffenverbindung) hat Auzillon angegeben (Rev. industr. **1887**, S. 253; Dingl. **265**, 241). — Eine andere Röhrenformmaschine ist von Marcel Millot in Naix-aux-Forges bei Ligny, Departement Meuse, angegeben worden (D. P. 39806) und hat derselbe auch für die Sandzuführung in die Formkasten einen besonderen Apparat (D. P. Zus. 40729) hinzugefügt. (Fig. 12 u. 13). In der Röhrenformmaschine (Fig. 12) dreht sich auf der Grundplatte *A*, welche durch Laufrollen beweglich gemacht ist, die Scheibe *C* um den Holzcylinder *F*, welcher in der Grundplatte fest ist. Auf der Scheibe *C* sind nahe an der Peripherie mehrere Scheiben *D* drehbar angeordnet, welche die Röhrenformkasten *E* tragen. Der Zapfen der Scheibe *D* tritt durch *C* hindurch und trägt ein Winkelrad, welches mit zwei elliptischen oder excentrischen Getrieben derart Eingriff hat, dass die Scheibe *D* und mit ihr der Formkasten abwechselnd schneller und langsamer in Umdrehung gesetzt wird, zum Zweck des Einstampfens für Röhren von grossem Durchmesser. Die Formkästen werden nach einander unter die Stampfe gebracht, wobei sie durch obige Vor-

Fig. 12.



richtung gedreht werden. Die Stampfvorrichtung ist an den auf der Grundplatte *A* montirten Säulen *G* angebracht und besteht aus vier durch Riemen betriebene Walzen, von denen zwei excentrisch gelagert sind. Zwischen den Walzen befindet sich der Schaft der Stampfe und wird durch die Walzen wechselseitig gehoben und freigelassen, und so das Einstampfen des Sandes bewirkt. Der Sand wird aus dem Behälter *P* von einer Eimerkette aufgenommen und in den Formkasten transportirt. Die Formkasten sind in Scharnieren umlegbar, das Umlegen wird durch die mit Gewicht beschwerte Kette, welche über eine auf dem Hohlcylinder *F* montirte Rolle läuft, erleichtert, wobei der Hohlcylinder das Gewicht aufnimmt. Die Sandzuführung (Fig. 13) besteht aus dem Sandtrichter *O*, welcher eine durch Stellschraube stellbare Klappe *B* enthält. Ueber diese Klappe fällt der Sand auf eine drehbare Schaufelwalze *A*, welche den Sand gleichmässig in einen Cylinder *C* befördert. In diesem wird ein senkrechter, unten mit Oeffnungen *E*, aussen mit Lamellen *L* versehener Cylinder *D* durch Schnecke *M* und Schneckenrad *P* gedreht. Die Lamellen sind derartig gekrümmt, dass sie den Sand von der Peripherie des Cylinders *C* nach den Oeffnungen *E* transportiren, so dass der Sand gleichmässig und cylinderförmig in die Form fällt.

Fig. 13.

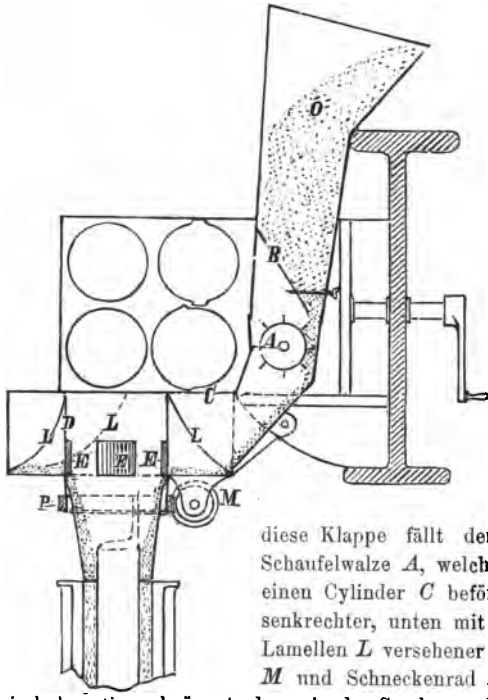
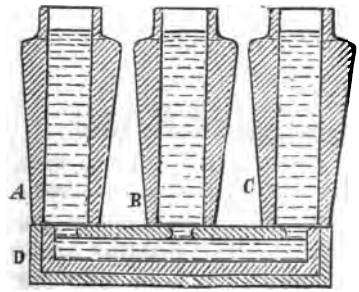


Fig. 14.

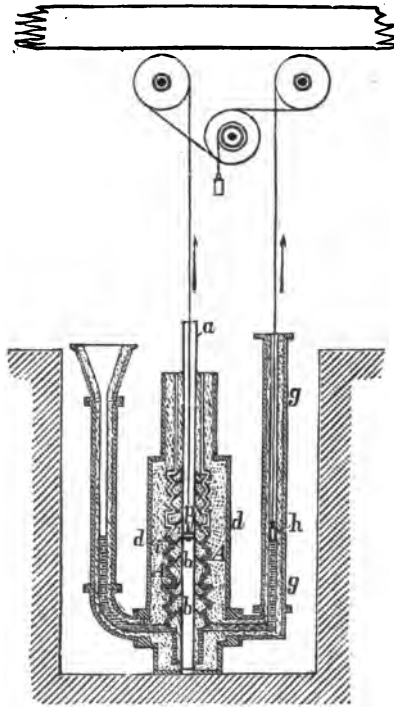


Gänzlich von dem bisherigen Verfahren, Röhren zwischen Kern und Mantel zu giessen, abweichend ist das Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Hohlgüssen für Metallröhren von Joh. Aug. Brinell in Fagersta-Westanfors (D. P. 42235). Die Hohlgüsse werden dadurch hergestellt, dass zwei oder mehrere Schalen *A B C* . . . durch ein gemeinsames Bodenstück *D* verbunden werden, sodass das Anfüllen

und Entleeren sämtlicher Schalen gleichzeitig stattfindet (Fig. 14.). Infolge der nach oben vergrösserten Wandstärke der Schalen erstarrt in denselben ein gleichmässig starker Mantel des eingegossenen Materials, so dass durch die nach einer gewissen Zeit vorgenommene Entfernung einer dieser Schalen der noch flüssige Metallkern ausfliesst und in der Schale ein Hohlcylinder von gleicher Wandstärke zurückbleibt. —

Eine Vorrichtung an Giessformen zur Herstellung blasenfreier Hohlgussstücke ist Rob. Müller in Dortmund patentirt worden (D. P. 39744). (Fig. 15.) Die zu giessende profilirte Hohlwalze *A* wird wie üblich in einem Doppelkasten *d* schablonirt, während der Kern auf einem mit Oeffnungen versehenen Rohre *a* hergestellt wird. Nach diesen Oeffnungen hin werden durch den Kern die aufsteigenden Luftwege *b* gestochen. Beim Giessen wird nun in dem Rohre *a* ein luftdichter Kolben *p* durch die Einwirkung des im Steigrohr *g* steigenden Metalls auf einen Schwimmer *h* mittelst Rollen, Ketten und Gewicht hochbewegt und dadurch im Rohre unterhalb des Kolbens *p* ein Vacuum hervorgebracht, welches eine Ausscheidung der eingeschlossenen Gase und der mitgerissenen Luft aus der Gussmasse bewirkt.

Fig. 15.



Eine allgemeine Vorrichtung, um das flüssige Metall vor dem Einfluss von Schlacken und Luft zu bewahren, s. w. u. — Zur Herstellung von Rädern und Scheiben, welche mit den Achsen aus einem Stücke gegossen werden, haben Denison und Ward in Leeds eine Maschine erfunden (D. P. 42234). — Ueber die Schablonenformerei zur Herstellung von Rädern und Riemscheiben machte Marggraf zu Breslau (Z. V. dt. Ing. **31**, 829) eingehende Mitteilungen. Ebenda wird auch ein beweglicher Coksofen zum Trocknen der Herdformen in der Fabrik von Briegleb, Hansen & Co. beschrieben.

Eine geistvolle Erfindung stellt die Herstellung feinster Muster von Geweben, Spitzen, Stickereien und Pflanzen auf Gussstücken nach dem Verfahren von A. E. Outerbridge jun. dar (D. P. 41680). Zu diesem Verfahren werden die abzugiessenden Gegenstände vorher verkohlt,

indem sie mit fein gepulverter Kohle z. B. Anthracit derart umgeben werden, dass alle Unebenheiten ausgeglichen sind, und in Gefässen aus Eisen, Thon oder Graphit, welche gänzlich mit Kohlenpulver ausgefüllt werden, zunächst bis auf 150° C erhitzt werden, bis alle Gase entwichen sind; hierauf werden die Gefässe während längerer Zeit bis zum Glühen erhitzt. Die Verkohlungsproducte bestehen nach den Untersuchungen im Franklin-Institute nicht aus reiner Kohle, sondern sind mit siliciumhältiger Asche vermischt; sie sind bei freiem Luftzutritt nur bei sehr hoher Temperatur verbrennlich. Ein so verkohltes Gewebestück wird durch den von beiden Seiten aufsteigenden Metallguss nicht zerstört, sondern lässt die Gusshälften nach dem Erkalten leicht von einander fallen. Wedding knüpft an das Verfahren den Vorschlag, diese Teilfähigkeit der Gussstücke mittelst verkohlter Gewebe zur Herstellung blasenfreier Ingots zu benutzen, da sich die Gasblasen an den eingehängten Fäden sammeln würden.

Die Anfertigung von Gegenständen aus Stahlguss erfordert bei geringen Dimensionen wegen der schnellen und bedeutenden Zusammenziehung des erstarrenden Stahls ein schnelles Oeffnen der Gussformen, um die gegossenen Stücke herausnehmen zu können. Für die Erfüllung dieser Anforderung liegen zwei Verfahren vor: Nach dem Verfahren zur Herstellung von Ketten ohne Naht aus Guss- oder Flusseisen von Ant. Imbert und Alf. Léger in Lyon (D. P. 39308) (Fig. 16 und 17) werden

Fig. 16.

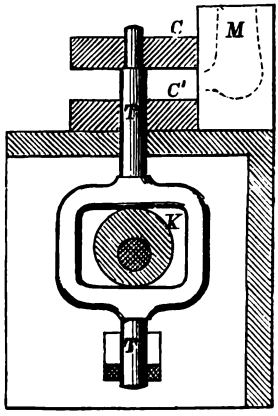
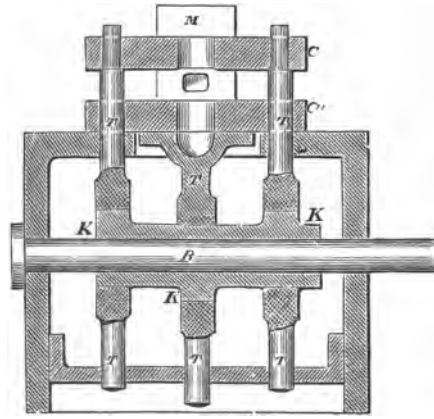


Fig. 17.



die gegossenen Kettenglieder sofort aus der Gussform herausgenommen, sobald der letzte Tropfen des flüssigen Metalls in den Giesskopf gelangt ist. Die über einander liegenden Formhälften C und C^1, an welche sich der Giesskopf M anschliesst, können durch mechanische Vorrichtungen sehr schnell von einander abgehoben werden, indem entweder die mit C und C^1 verbundenen Schubstangen T durch Excenter K der drehbar gelagerten Welle R bewegt werden, oder irgend eine andere gleichwertige hebelartige,

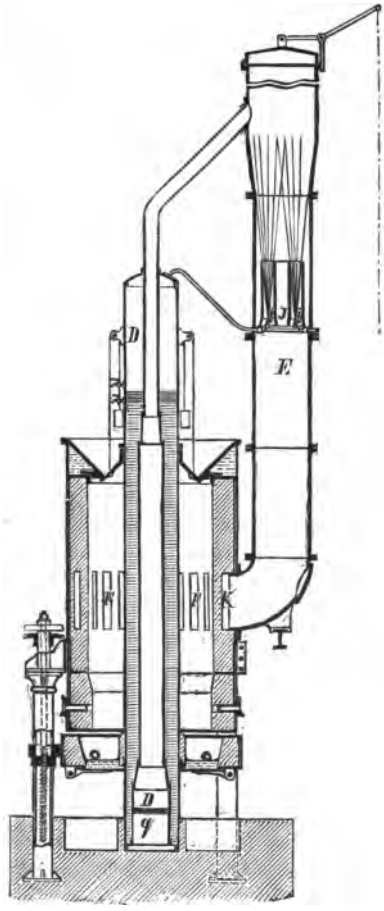
pneumatische oder hydraulische Vorrichtung in Anwendung gebracht wird. — Die Gussform für Ketten nach der Anordnung von Will. Gibson, Will. Penman und Lanc. Tulip Penman in Gateshead, Durham (D. P. 41568) besteht aus einzelnen Teilen, deren in der Mitte der Form zusammenstossende Flächen schräg abgeführt sind und mittelst schnell zu lösender Keile zusammengehalten werden; durch Herausziehen der Keile werden die einzelnen Teile der Gussform frei und können der Zusammenziehung nachgeben.

b) **Schmelzen und Giessen.** Ueber wissenschaftliche Eisengiesserei, mit besonderer Beziehung auf die mechanischen Eigenschaften und chemische Zusammensetzung hielt Thom. Turner einen eingehenden Vortrag auf dem South Staffordshire Verein von Eisen- und Stahlfabrikanten (Eng. **43**, 309), in welchem nach Erörterung der verschiedenen Gemengteile des Gusseisens als die Zusammensetzung eines typischen Gusseisens bezeichnet wird Graphit 2·50 Proc., Si 1·42, P 0·39, S 0·06, Mn 0·58. Denselben Gegenstand erörtert Schmidt zu Köln (Z. V. dt. Ing. **31**, 802). — Hinsichtlich des Cupolofenbetriebs weist O. Gmelin (Oe. Z. **35**, 155; Bg. u. H. Z. **46**, 279) darauf hin, dass der Gesamtquerschnitt der Düsen im richtigen Verhältnis zum Ofenquerschnitt stehen muss und nicht geringer als 1 : 2 oder 1 : 2·5 sein sollte. Bei 55 cbcm Wassersäulenpressung darf der Schachtdurchmesser nicht über 900 mm betragen und sind bei grosser Production, z. B. 6000 kg pro Stunde, lieber 2 Schmelzöfen anzuwenden. Die Anordnung von 2 Reihen Düsen oder solchen in aufsteigender Schneckenlinie ist zu widerraten, weil dabei die Zone hoher Temperatur zu weit nach oben rückt. Der von Gm. construirte wassergekühlte Cupolofen von 4 m Höhe und 0,85 m Weite mit 2 Düsen von je 200 mm lichter Weite erfordert bei 50 cm Wassersäulen-Windpressung 5·5 kg Cokes auf 100 kg vergichtetes Eisen (ohne Füllcokes) und enthalten die Gichtgase bei normalem Gange nur 2·6—3·8° Proc. CO. — Den Cupolofenbetrieb erörtert Alex. Gouvy fils (St. und E. **7**, 434, 439). — Um allen Düsen Wind von gleichem Druck zuzuführen und ein gleichmässiges Feuer in der Schmelzzone eines Cupolofens zu erzeugen, ordnet Prausecк zu Wien (Oe. Priv. 15. 10. 1886; Dingl. **266**, 308) das Windrohr, zugleich behufs Vergrösserung des Querschnitts desselben, als doppelten Mantel in der ganzen Höhe des Ofens an; es ist jedoch damit nicht gesagt, dass man damit der Versetzung der Düsen und dem ungleichen Angriff des Feuers auf die Ofenwände jederzeit entgegenwirken kann.

Herbertz in Köln hat seinen Schmelzöfen mit Dampfstral folgende neuere Anordnung (D. P. 39507) gegeben (Fig. 18): Central durch Herd und Schacht liegt ein feststehender Dampfkessel *D*, welcher vor Betrieb des Ofens durch eine untergelegte Feuerung *q* vorgeheizt wird, während des Betriebs des Ofens durch Berührung seiner äusseren Wandung mit der Beschickung des Ofens den für letzteren erforderlichen Dampf erzeugt. Der Dampfkessel kann auch durch ein unten geschlossenes, oben aber offenes und mit Wasser angefülltes Rohr ersetzt werden. Innerhalb

des Saugrohres *E* ist ein ringförmiger, aus einem System von Röhren *J* und Dampfdüsen *i* bestehender Ejector angeordnet. Im Innern der Schachtausmauerung und kurz über der Schmelzzone liegt ein ringförmiger Canal *K*, welcher einerseits durch Oeffnungen *F* mit dem Innern des Schachtes und andererseits mit dem Saugrohr *E* der Stralapparate in Verbindung steht.

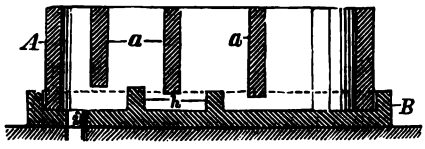
Fig. 18.



Zur Verwendung der graphitreichen Krusten der Gas- und Oelretorten haben Jos. Elton Bott, Sam. J. Hackney und Will. Craven zu Cheetham bei Manchester (D.P.41911, engl. P. 16523) an einem Schachtofen einen verstellbaren Hilfsofen angebracht, welcher zum Vorerhitzen der in dem Schachtofen aufgefüllten Kohlen dient; ist diese soweit erfolgt, dass letztere durch die Windpressung von selbst weiter brennen, so erfolgt die Begichtung des Ofens mit Eisen und Zuschlägen.

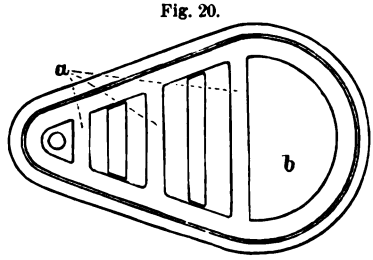
Der transportable Gusseinlauf von Rob. Schneider in Düsseldorf (D. P. 39605) ist diejenige Vorrichtung, durch welche das Formen des Einlaufs im Sande von Hand vermieden, das Eingiessen in die Form von der Geschicklichkeit des Arbeiters unabhängig gemacht und gleichzeitig das flüssige Metall vor dem Einfluss von Schlacken und Luft befreit werden soll; auch würde dieselbe das Spritzen des einlaufenden Metalls und dadurch die Bildung von Kügelchen (s. oben S. 8) und undichtem Guss verhindern (Ledebur, St. u. E. 7, 171). Der Gusseinlauf (Fig. 19 u. 20) wird ganz oder teilweise von feuerfestem Material hergestellt und besteht aus zwei Teilen, dem mit Rand versehenen Teller *B* und dem Aufsatz *A*. Der Teller ist am Boden mit Rippen *h*, der Aufsatz mit Querstegen *a* versehen, so dass drei Kam-

Fig. 19.



mern entstehen, welche am Boden unter einander communiciren. Die Grössenverhältnisse der Kammern nehmen nach dem Einfluss hin stetig ab. Das flüssige Metall wird in Kammer *b* hineingegossen, stösst sich an der Rippe und wird gezwungen, wie über ein Wehr hinweg hoch zu steigen und zur folgenden Kammer hinzufliessen. Hierbei trennen sich die leichteren Bestandteile, Schlacken und Luft, von dem schwereren Metall und gehen nach der Oberfläche, so dass von Wehr zu Wehr gereinigteres Metall zum Ablauf bei *i* kommt. An Stelle der Rippen *h* können auch schmiedeeiserne Stäbe angebracht werden zum Zweck, das fliessende Metall zum Stauen und gleichzeitig zum Aufbrausen zu bringen, wodurch ein energisches Ausscheiden der leichteren Bestandteile stattfindet. — Eine Beschreibung der Hochöfen und Röhrengiesserei zu Pont-à-Mousson ist enthalten in Bull. soc. ind. minér. **1887**, 1321.

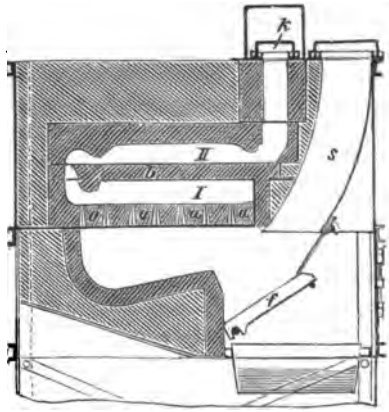
Fig. 20.



B. Durch Schmieden, Walzen, Ziehen u. s. w.

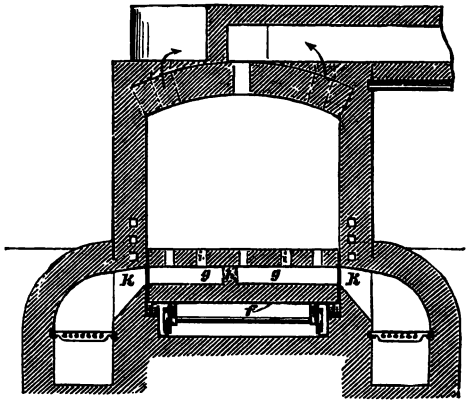
a) **Tempern und Glühen.** In dem Verfahren zum Ausglühen gehärteten Stahls von Joh. Dahl in Kiel (D. P. 41935) werden die Gegenstände aus naturhartem oder gehärtetem Stahl in einem mit Chamottemörtel ausgestrichenen Behälter auf Chamotteziegeln zwischen zerkleinertem Brennmaterial aus Weissbuchenholz, Torf und Holzkohle gelagert und werden diese wie die Wände des Behälters mit Bleiweiss oder Bleioxyd bestreut; hierdurch soll etwa vorhandene, schädlich wirkende Kieselsäure zu Bleisilicat verschlackt werden. — Einen Glühofen mit doppeltem Herde hat Geo. Bauke in Berlin (D. P. 39340) entworfen (Fig. 21): An dem zum Glühen und Tempern dienenden Ofen ist eine geschlossene Schüttfeuerung *sf* mit den Herden *I* und *II* verbunden, welche über einander liegen, und bei denen die Sohle des unteren Herdes *I* aus feuerfesten Roststäben *a* besteht, während die Sohle des oberen Herdes *II* zugleich das Gewölbe *b* des unteren Herdes *I* bildet. *k* ist ein am Ende der Züge des Ofens angebrachter Zugregulator. — An seinem Temperofen (D. P. 36124) hat Rud. Hiller in Wittigsthal bei Johanngeorgenstadt einen fahrbaren Boden (D. P. 42327) angeordnet (Fig. 22). Dieser Boden *f* enthält die

Fig. 21.



Fortsetzung *g* der Feuercanäle *k*, und wird durch die senkrechten Rohre *i* der Eintritt der Flamme in den Ofen ermöglicht. Zu jedem Ofen gehören zwei fahrbare Böden, so dass in der Beschickung Zeit erspart wird.

Fig. 22.



b) **Schweissen von Eisen und Stahl.** Ein Verfahren zur Verlängerung der Schweisshitze auf der Schweissstelle von Eisen und Stahl wird von C. Kipper in Eckesey bei Hagen (D. P. 38345) in der Art angewendet, dass man gegen den aus dem Feuer geholten, schweisswarmen Gegenstand aus einer der Grösse der Schweissstelle angepassten Düsenöffnung gepresste, an Sauerstoff reiche Luft von zwei oder mehreren Seiten zuströmen lässt; die äusseren Flächen, anstatt zu erkalten, gewinnen an Schweisshitze und kann durch dieses Verfahren beim Schmieden wie beim Walzen eine Schweisshitze erspart werden. — Eine Reihe von Schweisspulvern, Härtepulvern und Härtewassern, Stahlverbesserungsmitteln bespricht Kick (Techn. Bl. **1886,** 169; Dingl. **264,** 498). — Als eine der wichtigsten Erfindungen ist das Schweissen mittelst Elektricität nach dem Verfahren von Nicolas von Bernardos in St. Petersburg zu bezeichnen[1]) (Rühlmann, Verh. V. f. Gew. Stzb, **1887,** 235; Eng. **45,** 85). Mit der Verschweissung eines Risses in dem Bleche eines Kessels in Petersburg binnen weniger Stunden hat man einen ersten grossen Erfolg erzielt.

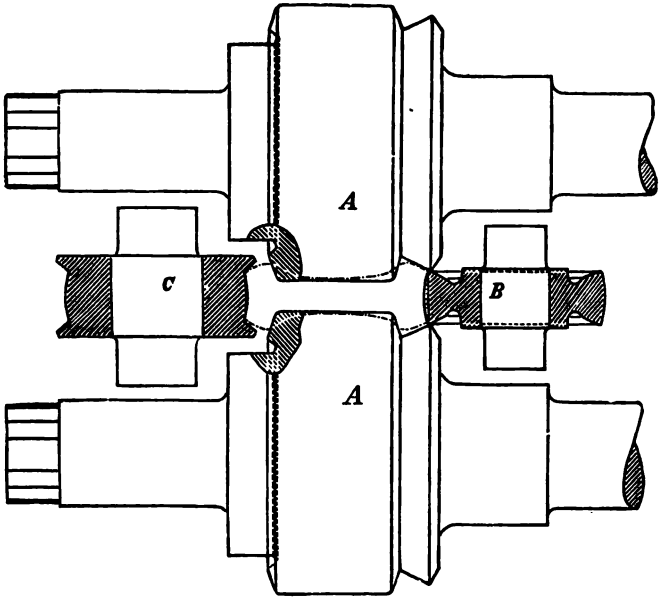
c) **Schmiedevorrichtungen.** F. Kupelwieser (Oe. Z. **35,** 106; Dingl. **264,** 578), beschreibt einen 100 t-Hammer mit 5 m Hubhöhe und mit Pressluft betrieben, welcher von der Société J. Cockerill erbaut, in der Stahlhütte zu Terni zur Aufstellung gelangt ist. Die Betriebsluft hat eine Pressung von 6 Atm. — Verschiedene Arten von Schmiedehämmern mit Kraftbetrieb werden beschrieben (Dingl. **265,** 577); so Wild's Schmiedehammer (D. P. 40578) mit Kurbelantrieb und Spiralfedern; Lombard's Fallhammer mit ungehemmtem Freifall, mit federnden Gleitrollen für den ab- und aufgleitenden Treibriemen; Henckel's Dampfhammer (D. P. 35606); Willmotte's Frictionshammer (D. P. 35405).

d) **Walzwerke.** Das Universalwalzsystem für ⊢-Eisen und verwandte Profile von Hugo Sack in Duisburg (D. P. 39298[2]) hat zwei horizontal gelagerte Walzen *A A* (Fig. 23 u. 24). Der den Achsen derselben

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9,** 77. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **9,** 41.

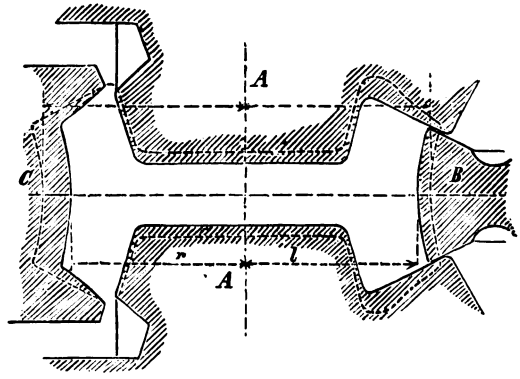
gemeinsamen Verticalebene gehören auch diejenigen der stehend angeordneten Walzen *B* und *C* an. Die Walze *B* ist eine Ringwalze nach Pat. No. 28327; sie ist durch Zapfen zwangläufig gemacht, wodurch eine scheibenartige Form

Fig. 23.



bedingt ist. Die Walze *C* ist mit zwei Rädern versehen, welche bei eng gestelltem Kaliber in entsprechende Hinterdrehungen der Walzen *A A* greifen, so dass also die letzteren in Bezug auf das Zusammenarbeiten mit der Walze *C* die Stelle der Ringwalze *B* in Bezug auf das Zusammenarbeiten mit *A A* vertreten. Diese unsymmetrische Anordnung des Systems bezweckt einen ständigen Wechsel der Gratstellen, und es muss deshalb das Walzstück nach dem Stiche um 180° gedreht werden. Die Zustellung der Walzen geschieht nach bestimmten Gesetzen, so dass die Mittelrippe des Profils die-

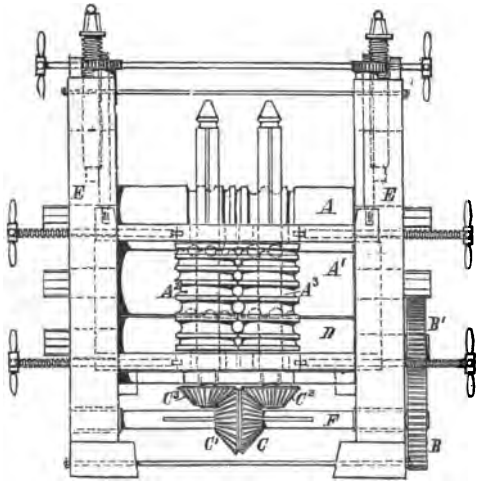
Fig. 24.



selbe Streckung erfährt, wie die beiden seitlichen Flantschen. Sie ist nach oben und unten hin gleichmässig, nach rechts und links hin aber nicht. Beim Zusammenstellen rückt nämlich B schneller nach der Mitte zu als C, so dass bei einem beliebigen Vorstich r grösser sein muss als l (Fig. 24), um schliesslich gleich l zu werden, wodurch das letzte Kaliber annähernd symmetrisch wird. Die Bearbeitung in den vorhergehenden Kalibern geschieht auf Seite von B sowol von AA als von B aus, während der andere Flantsch nur durch C gestreckt wird. Die Horizontalwalzen AA werden allein angetrieben, während die Verticalwalzen als Schleppwalzen functioniren und von dem durchgezogenen Walzstücke in Rotation versetzt werden (vergl. Z. V. dt. Ing. **31**, 622).

Ein Universalwalzwerk für Stabrundeisen ist von G. Balthasar in Hollerich bei Luxemburg (D. P. 39668) angeordnet worden, über welches C. Steffen (St. u. E. **7**, 694) sehr günstig urteilt (Fig. 25). In dem Ständer E sind zwei horizontale Walzen AA^1 und zwei verticale Walzen A^2A^3 angeordnet, welche sämmtlich verschiedene Kaliber für die auszuwalzenden Rundeisen enthalten. Für den Durchgang eines Eisens bestimmter Dicke kann je ein Kaliber des verticalen Walzenpaares A^2A^3 auf ein entsprechendes Kaliber des horizontalen Walzenpaares AA^1 genau, und zwar während des Ganges eingestellt werden. Von der unteren horizontalen Walze D wird mittelst des Stirnrades B^1 und Stirnrades B auf der Welle F das mittelst Nut und Keiles auf F gegen Drehung gesicherte verschiebbare Doppelkegelräderpaar CC^1 getrieben, welches Drehung auf die Kegelräder C^2C^3 der während des Ganges vertical und horizontal stellbaren verticalen Walzen A^2 und A^3 überträgt. Demnach drehen sich letztere entsprechend mit den von einer Walzenstrasse zu treibenden horizontalen Walzen A und A^1. Die glatte Walze D ist also hauptsächlich für den Antrieb der beiden verticalen Walzen A^2A^3 eingeschaltet. Nach der Figur ist das kleine Rundkaliber des verticalen Walzenpaares auf das kleinste Rundkaliber des horizontalen Walzenpaares eingestellt.

Fig. 25.



Ein (auf eigenem Princip beruhendes) Universalwalzsystem bildet das Schrägwalzverfahren von Kögel in Stassfurt (D. P. 34617; St. u. E. **7**, 451), zu dessen Ausführung ein mit zwei oder mehreren Planscheiben

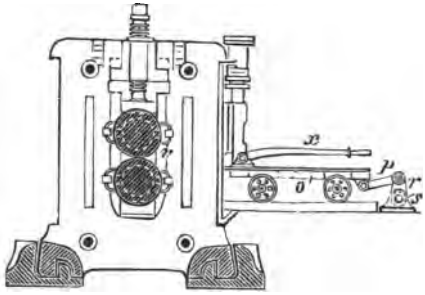
bezw. konischen Walzen oder sonst profilirten Walzen versehenes Walzwerk dient. Dasselbe Verfahren ist Alfr. Mannesmann für Oesterreich-Ungarn patentirt (Dingl. **265,** 542). Die Planscheiben oder Walzen stehen mit horizontalen Achsen etwas geneigt gegen einander, und es wird dem Stabe beim Eintritts- und Austrittsende unter periodischer Compression eine so verschiedene Rotation gegeben, dass den Aussenfasern eine seilartige Windung erteilt wird; es wird dadurch eine grössere absolute Festigkeit und allseitige Compression des Walzproducts erreicht. — Es wird zwar dieses Walzverfahren von Mart. Balcke, Düsseldorf (Z. V. dt. Ing. **32,** 82, 169), einer nicht vorteilhaften Kritik unterzogen, indem die Wirkungsweise desselben dem Zusammenhang und der Festigkeit des Walzproducts als nicht günstig und hinsichtlich des Kräfteverbrauchs gegenüber den bisherigen Walzverfahren als nicht billiger dargestellt wird. Aber schon A. Lismann, München, (Z. V. d. Ing. **32,** 190) macht auf einige Irrtümer in der Berechnung Balcke's aufmerksam, weist aber auch darauf hin, dass angesichts seines im Jahre 1871 beschriebenen französischen Patents, welches ebenfalls Hyperboloide, glatte wie mit Schraubengängen versehene, anwendete, der Patentanspruch aus P. 34617 nicht aufrecht erhalten werden kann. Aus dem Kögel'schen Walzverfahren hat sich nun das Mannesmann'sche Walzverfahren zum Walzen und Ausweiten von Röhren ohne Naht (Engl. P. 9939, 1886; St. u. E. **8,** 480) entwickelt, über dessen Theorie und Erfolge sich sowohl Riedler (Z. V. d. Ing. **32,** 206) wie Fr. Siemens (St. u. E. **8,** 441) verbreiten. — Führungsplatten an Walzwerken sind Gegenstand eines Patents von John Devonshire Ellis in Sheffield (D. P. 41730). — Ein Stabeisenwalzwerk, welches die Stelle eines Reversirwalzwerks zu vertreten bestimmt ist, hat Peter Kirk in Workington, Cumber-

Fig. 26.

land, entworfen (D. P. 39054) (Fig. 26 u. 27). Der Antrieb der Walzen geschieht vermittelst eines in einem geschlossenen Cylinder sich hin- und herbewegenden Kolbens von variablem Hub, mit welchem eine geradlinig geführte, auf den Rollen *t* gleitende Zahnstange *k* verbunden ist. Diese verursacht durch ihr Eingreifen in die an den Antriebswellen *g* und *h* der Walzen angebrachten Zahnräder *i* bezw. *j* je nach ihrer Vor- oder Rückwärtsbewegung eine Vor- oder Rückwärtsdrehung der Walzen. Zum Einbringen des zu bearbeitenden Materials zwischen die Walzen können selbstthätige Transportwagen *o* benutzt werden, auf welchen die Platten etc. durch Klemmhebel, welche mittelst Griffes *x* niederdrückbar sind, festgehalten werden. Jeder dieser Wagen steht mittelst eines Gelenkes *p* mit einem Hebelarm *r* in Verbindung, der

an einer gemeinschaftlichen drehbaren Welle *s* festsitzt. Eine Zugstange verbindet den am äussersten Ende dieser Welle *s* befestigten Hebel mit einem Excenter *v*, welches auf dem verlängerten Zapfen der letzten Unterwalze aufgekeilt ist und je nach der Drehungsrichtung der Walzen eine Vor- oder Rückwärtsbewegung der Wagen veranlasst, wodurch der zu walzende Gegenstand entweder den Walzen zugeführt oder aus denselben entfernt wird. — Bei dem Radkranz- oder Luppen-Walzwerk von James Munton in Maywood, Illinois (D. P. 42090) sind die Walzen mit Schneidflanschen versehen, um den porösen oder mit Unreinigkeiten durchsetzten äusseren Teil eines Gussblocks während des Durchgangs durch die Walzen abzutrennen. — Eine Maschine zum Kaltziehen von Stangen und Röhren hat Carl Maria Pielsticker in London construirt (D. P. 39156).

Fig. 27.



Walzenzugmaschinen. Die Vorzüge der Einkurbel-Compoundmaschine belegt R. M. Daelen (St. u. E. **8**, 89) mit dem Hinweise darauf, dass solche auf französischen Walzwerken mehrfach zur Aufstellung gelangt sind, u. a. solche bis zu 800 Pferdekraft für die Walzwerke von St. Etienne und Firminy, deren günstige Betriebsergebnisse eine weitere Einführung derselben erwarten lassen. — Für das Blechwalzwerk des Stahlwerks in Neuberg wurde von Otto H. Müller in Gmunden eine stehende Compound-Reversirmaschine construirt, bei welcher die paarweise verteilten Hochdruckcylinder über dem Niederdruckcylinder aufgestellt sind; durch den gegen die frühere Hochdruckdampfmaschine erfolgten Umbau konnte eine Separatfeuerung erspart werden und wurde das Walzen viel schneller und das Reversiren viel schneller bewerkstelligt. — Ueber die Bewährung von Treibriemen zur Kräfteübertragung im Schnellwalzwerksbetrieb, sowol von Doppelriemen wie vierfacher Riemen werden aus der Fabrik von Georg Wuppermann in Aachen Erfolge mitgeteilt (St. u. E. **7**, 822).

In der Blechfabrikation wird von W. Stercken (St. u. E. **7**, 845) das von Henry Bessemer angegebene Verfahren[1]), $^1/_2$zöllige Platinen in einem Walzendurchgange auf Schwarzblechstärke (0·5 mm) auszuwalzen, des näheren ausgeführt und das zugehörige Walzwerk beschrieben. — Die Vervollkommnungen in der Blechfabrikation sind namentlich auf die Herstellung von ungeschweissten Kesselschüssen, sowol glatten wie gerollten, und von Röhren ohne Naht gerichtet. Die Bildung von fass- oder

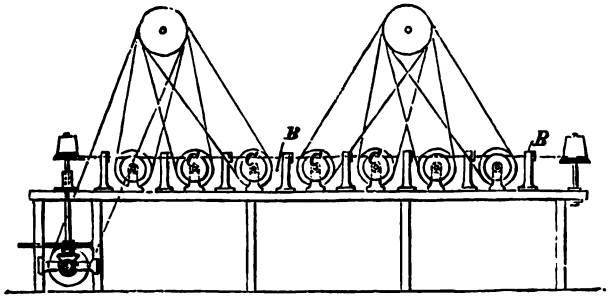
[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 46.

tonnenförmigen Schüssen für Dampfkessel bezweckt das Walzwerk von Will. Arnold zu Barnsley (D. P. 39061) wie dasjenige von A. Wulff in Berlin (D. P. 40688) zur Herstellung von Längswellen in fassartig ausgebauchten Flammrohrschössen. — Für die Herstellung von ungeschweissten Kesselschüssen, zu welchen Stahlringe von möglichst geringen Wandstärken gegossen und ausgewalzt werden, hat J. G. Lawrie in Glasgow zu seinen erhitzten Gussformen[1]) ein geeignetes Walzwerk (D. P. 35597) hinzugefügt (Dingl. **264,** 476). — Eine Maschine zum Walzen von Röhren und anderen hohlcylindrischen Gegenständen hat Kellogg in Buffalo construirt (D. P. 36718), in welcher nur die Innenfläche des Rohrs verändert, der innere Durchmesser auf Kosten der Wandstärke vergrössert und zugleich das Rohr gestreckt wird; dagegen bleibt der Aussendurchmesser des Rohrs unverändert. — Die Maschine von V. Daelen (D. P. 31222 u. 40512) zum Walzen von Rohren ohne Naht ist wesentlich zum Verdichten der Wandungen ungeschweisster Röhren für Torpedos und dergl. bestimmt.

In der Anfertigung von Schiffs-Panzerplatten hat die Hermannshütte in Hörde für ihre Platten von 75 mm Stärke bedeutende Erfolge in der erreichten Widerstandsfähigkeit zu verzeichnen (Z. V. dt. Ing. **31,** 782). — Ueber die Behandlung des Flusseisenblechs für Dampfkesselbleche s. oben S. 12.

e) **Drahtzieherei.** Das Verfahren zur Herstellung von Walzdraht von Jul. Coninx in Düsseldorf (D. P. 41665) befolgt folgenden Gang: Die Schweisseisenluppen oder Flusseisen- und Stahlblöcke werden zu Knüppeln ausgewalzt; dann werden die Knüppel nötigenfalls in passende Längen zerteilt, noch glühend in den Wärmofen eingesetzt und in letzterem auf denjenigen Hitzegrad gebracht, welchen sie haben müssen, um in derselben Hitze auf dem Drahtwalzwerk zu fertigem Draht ausgewalzt werden zu können. — Für das Ziehen von Draht haben behufs selbstthätiger Regulirung der Ziehgeschmeidigkeit Alf. S. Bolton und Thom. Bolton in Oakamoor, Grafschaft Stafford folgendes Verfahren und Vorrichtung angegeben (D. P. 42610): Die zwischen den Zieheisen *B* (Fig. 28) angeordneten Zugrollen *C* besitzen eine grössere Umfangsgeschwindigkeit als die Durch-

Fig. 28.



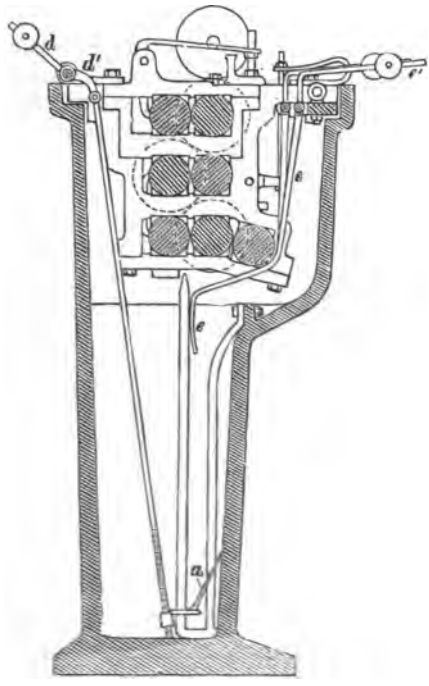
[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9,** 38.

gangsgeschwindigkeit des Drahtes durch die Zieheisen beträgt. Das infolge dessen eintretende Gleiten des Drahtes auf den Zugrollen wird zur selbstthätigen Regulirung des für jedes Zieheisen entsprechend der Verlängerung des Drahtes erforderlichen Zuges benutzt.

Für die Reinigung von Draht hat Fr. Heymann in Neu-Oege bei Hohenheimburg seinem Verfahren[1]) eine Erweiterung dahin gegeben (D. P. 40590), dass er statt einer Trommel deren drei bis vier, je auf einer hohlen Achse, anordnet. — Gezahnter Walzdraht wird nach dem Verfahren von Gebr. Schmidt in Hagen (D. P. 38928) auf die Weise hergestellt, dass in seitliche Rippen von Drähten verschieden gelappter oder profilirter Querschnitte auf kaltem Wege Zähne wie an einer Säge eingewalzto der gedrückt werden, um dieselben danach als Zaundraht oder zur Herstellung von Nägeln zu verwenden.

Verzinnen und Ueberziehen von Eisenblech. Eine Vorrichtung zur Herstellung von Weissblech von Davies und Griffiths in Morriston Glamorgan (D. P. 39483) ist folgendermaassen eingerichtet (Fig. 29): An Metall- und Fettpfannen für die Fabrication von überzogenen Blechen ist der Hebel ee^1 zur Ablenkung der Bleche im Metall- oder Fettbade und der Gewichtshebel dd^1 mit dem Auflagestück a angebracht, um die Bleche nach ihrem Freiwerden von den Einführungswalzen anzuheben, damit sie selbstthätig aus den Bädern herausbefördert werden können. — Einen anderen Apparat zur Herstellung von Weiss- und Ternblech von Maskrey in Nantyglo und Phillips in Crumlin, Monmouth, Wales (D. P. 41779) zeigt Fig. 30: Der Teil des Bades, in welchen die zu überziehenden Bleche P eingeführt werden, ist von demjenigen Teile desselben, welchen die überzogenen Bleche verlassen, nachdem letztere durch die Walzen R hindurchgegangen sind, durch die hohle Wand B teilweise abgetrennt. Letztere wird mehr oder weniger mit geschmolzenem Metall angefüllt, um die Temperatur des Bades zu regeln.

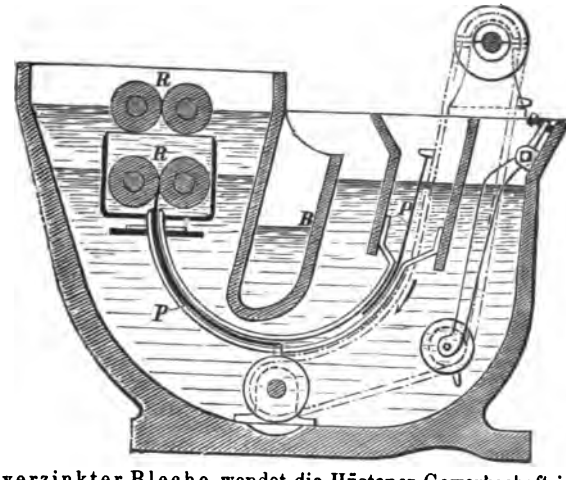
Fig. 29.



[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 45.

Zum Verzinken von Eisenblechen werden dieselben (Pol. Notizbl. **42**, 116) in verdünnter Salzsäure gebeizt, mit Drahtbürsten gereinigt und geglättet, schnell getrocknet und sofort in ein flüssiges Zinkbad getaucht, welches weder zu heiss noch zu kalt sein darf; um die Oxydation des Zinks zu verhüten, wird die Oberfläche des Bades mit Salmiak bedeckt, der darauf schmilzt und das Bad gegen die Luft schützt. — Zum Reinigen verzinnter oder verzinkter Bleche wendet die Hüstener Gewerkschaft in Hüsten bei Arnsberg folgendes Verfahren an (D. P. 41493): Die zu reinigenden Bleche werden mit Kalk, Kleie, Sägespänen u. s. w. zusammen in einen Behälter gebracht, wo sie durch Stäbe in einer bestimmten Lage gehalten werden. Der drehbar gelagerte und geschlossene Behälter wird dann in Umdrehung versetzt. — Ein zusammenhängendes Werk, welches das „Verzinnen, Verzinken, Vernickeln, Verstählen und das Ueberziehen von Metallen mit anderen Metallen überhaupt" behandelt, ist von Friedr. Hartmann in A. Hartlebens Verlag, Wien, II. Aufl., 1887, erschienen.

Fig. 30.



Statistik.

Dr. Kosmann.

1. Production der Bergwerke in Deutschland an Eisenerzen im Jahre 1886.

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product darstellen		Von den bezeichneten Producten sind im Laufe des Jahres gewonnen worden	
	als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
I. Preussen. Prov. Schlesien	52	24	722 018·000	2 307 850
Prov. Sachsen	4	—	38 035·800	155 879
„ Hannover	25	—	411 297·000	919 337
„ Westfalen	74	9	1 049 121·876	6 415 434
„ Hessen-Nassau . . .	141	8	429 962·824	2 342 271
„ Rheinland	127	2	905 057·754	6 582 619
Zusammen Königreich Preussen	423	43	3 555 493·254	18 723 390
II. Bayern. Reg.-Bez. Oberpfalz	17	—	92 091·524	429 419
Oberfranken	7	—	6 658·980	49 373
Uebriges Bayern	8	—	5 325·450	27 772
Zusammen Königreich Bayern	32	—	104 075·954	506 564

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product darstellen		Von den bezeichneten Producten sind im Laufe des Jahres gewonnen worden	
	als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
III. Sachsen	13	—	13 587·850	151 790
IV. Württemberg	2	—	15 169·265	86 419
V. Hessen	11	—	120 644·520	769 588
VI. Braunschweig	6	—	101 114·715	255 170
VII. Schwarzburg-Rudolstadt	3	—	11 250·875	43 698
VIII. Waldeck	4	—	16 472·630	58 800
IX. Elsass-Lothringen	27	—	2 101 896·030	4 224 832
X. Uebrige deutsche Staaten	9	—	11 874·050	44 765
Zusammen Deutsches Reich	530	43	6 051 579·143	24 865 016
Hierzu: Luxemburg	56	—	2 434 179·000	4 778 398
Deutsches Reich und Luxemburg	586	43	8 485 758·143	29 643 414
Im Jahre 1885	683	48	9 157 869·262	33 913 422

2. Production der Eisenhütten Deutschlands im Jahre 1886.

Roheisen. a) Holzkohlenroheisen (Masseln, Gusswaaren 1. Schmelzung, Bruch- und Wascheisen).

I. Preussen.				
Prov. Schlesien	2	—	1 154·000	137 644
„ Westfalen, Reg.-Bez. Arnsberg	3	—	6 708·925	830 478
„ Hessen-Nassau	10	—	14 840·642	1 865 672
„ Rheinland	3	—	2 814·800	283 580
Uebriges Preussen	2	—	1 923·360	211 845
Zusammen Kgr. Preussen	20	—	27 441 727	3 329 219
II. Braunschweig	3	—	3 374·906	394 590
III. Uebrige deutsche Staaten	2	—	2 075·992	212 164
Zusammen Deutsches Reich	25	—	32 892·625	3 935 973

b) Steinkohlen- und Coksroheisen, sowie Roheisen aus gemischtem Brennstoff (Masseln, Gusswaaren, Bruch- und Wascheisen).

I. Preussen.				
Prov. Schlesien, Reg.-Bez. Oppeln	12	—	373 339·000	17 121 537
„ Hannover	2	—	156 606·995	6 237 049
„ Westfalen, Reg.-Bez. Arnsberg	20	4	884 840·888	36 803 173
„ Rheinland	29	2	1 120 798 844	47 148 915
Zusammen Kgr. Preussen	63	6	2 535 585·727	107 310 674
II. Bayern	3	—	38 809·000	1 596 921
III. Hessen	2	—	22 720·110	1 204 999
IV. Braunschweig	2	—	32 558·550	1 552 803
V. Elsass-Lothringen	7	—	428 812·041	12 476 755
VI. Uebrige deutsche Staaten	3	—	36 637·924	2 338 868
Zusammen Deutsches Reich	80	6	3 095 123·352	126 481 020
Hierzu: Luxemburg	8	—	400 641·835	11 849 114
Deutsches Reich und Luxemburg	88	6	3 495 765·187	138 330 134
Summa a) und b)	113	6	3 528 657·812	142 266 107
Im Jahre 1885	121	4	3 687 433·995	160 946 516

3. Die einzelnen Zweige der Roheisenverarbeitung nach den hauptsächlichsten Productionsgebieten.

Staaten und Landesteile	Producirende Werke Anzahl	Verschmolz. Eisenmaterial Tonnen zu 1000 kg	Gewonnene Giessereiproducte 2. Schmelzung. Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
1. Eisengiessereien (Gusseisen zweiter Schmelzung).				
I. Preussen.				
Prov Ostpreussen	18	3 611·0	3 240·487	475 978
„ Westpreussen . . .	24	6 425·0	5 881·848	1 156 114
Stadt Berlin	21	34 514·5	30 592·351	5 847 338
Prov. Brandenburg . . .	28	9 908·2	8 707·342	1 488 227
„ Pommern	26	6 310·2	5 612·308	1 014 037
„ Posen	9	1 546·0	1 402·664	259 375
„ Schlesien	74	77 573·0	71 109·882	10 348 771
„ Sachsen	52	52 129·9	41 504·569	8 655 615
„ Schleswig-Holstein	34	9 400·0	8 564·585	1 676 816
„ Hannover	41	43 705·0	37 039·589	5 738 826
„ Westfalen	121	91 533·1	78 527·450	12 068 299
„ Hessen-Nassau . .	42	20 477·6	17 952·011	3 382 459
„ Rheinland u. Hohenzollern	156	202 759·3	173 294·616	21 074 440
Zusammen Königreich Preussen	646	559 892·8	483 429·702	73 186 295
II. Bayern	63	42 996·8	39 510·450	7 229 887
III. Sachsen	118	85 349·8	71 937·344	13 291 348
IV. Württemberg	36	18 800·0	17 361·087	3 472 137
V. Baden	35	18 806·9	16 889·700	3 020 136
VI. Hessen	14	9 456·7	7 349·278	1 250 184
VII. Mecklenburg	18	2 440·2	2 218·891	459 611
VIII. Thüringen	28	6 703·6	5 859·919	1 111 511
IX. Oldenburg	10	3 696·0	3 378·598	688 184
X. Braunschweig	25	10 645·0	9 720·275	1 743 718
XI. Anhalt	14	8 188·5	7 102·054	1 395 685
XII. Lübeck	3	1 185·0	1 072·630	246 457
XIII. Bremen	3	1 103·7	1 002·058	233 354
XIV. Hamburg	12	5 357·4	4 657·140	859 744
XV. Elsass-Lothringen	44	35 735·9	30 075·711	5 157 511
Zusammen Deutsches Reich	1 069	810 358·3	701 564·837	113 345 762
Hierzu Luxemburg	6	2 794·2	2 585·271	368 898
Deutsches Reich u. Luxemburg	1 075	813 152·5	704 150·108	113 714 660
Im Jahre 1885	1 072	761 222·3	673 916·198	114 328 504

Staaten und Landesteile	Produzierende Werke Anzahl	An Eisenmaterial (Roheisen und andere Eisenmaterialien) ist im Laufe des Jahres verarbeitet worden Tonnen zu 1000 kg	An Fabrikaten aus Schweisseisen und Schweissstahl sind dargestellt: a) Rohluppen und Rohschienen zum Verkauf: Menge Tonnen zu 1000 kg	a) Rohluppen und Rohschienen zum Verkauf: Wert ℳ	b) Cementstahl zum Verkauf: Menge Tonnen zu 1000 kg	b) Cementstahl zum Verkauf: Wert ℳ	c) fertige Fabrikate: Menge Tonnen zu 1000 kg	c) fertige Fabrikate: Wert ℳ
2. Schweisseisenwerke (Schweisseisen und Schweissstahl).								
I. Preussen.								
Prov. Westpreussen	21	2 220·0	—	—	—	—	1 812·700	306 987
„ Schlesien	24	323 095·0	4 238·000	317 411	—	—	224 116·488	24 756 598
„ Sachsen	3	14 399·6	—	—	—	—	10 151·607	936 980
„ Hannover	6	12 413·0	25·743	10 073	—	—	10 093·752	1 048 896
„ Westfalen	107	498 901·6	19 884·733	1 547 072	234·500	24 300	363 778·016	42 862 635
„ Hessen-Nassau	10	19 887·5	181·000	13 480	—	—	14 954·266	2 293 896
„ Rheinland	60	701 419·0	10 632·028	804 706	—	—	507 867·159	57 792 224
Uebriges Preussen	16	5 128·7	—	—	—	—	3 255·198	844 079
Zusammen Königreich Preussen	247	1 577 464·4	34 961·504	2 692 742	234·500	24 300	1 136 029·181	130 842 235
II. Bayern	19	88 803·6	127·750	12 174	—	—	59 668·200	6 563 368
III. Sachsen	4	34 263·5	31·814	10 180	—	—	24 899·840	2 983 488
IV. Württemberg	7	10 717·0	—	—	—	—	8 032·921	1 435 279
V. Braunschweig	3	5 205·0	—	—	—	—	4 009·814	436 467
VI. Elsass-Lothringen	12	161 353·2	16 143·376	813 703	—	—	120 398·131	12 850 166
VII. Uebrige deutsche Staaten u. Luxemburg	11	13 840·0	—	—	—	—	11 574·072	1 311 840
Deutsches Reich und Luxemburg	303	1 891 646·7	51 264·444	3 528 799	234·500	24 300	1 364 112·159	156 422 838
			An Fabrikaten aus Flusseisen und Flussstahl sind dargestellt: a) Blöcke (Ingots) zum Verkauf		b) Halbfabrikate (Blooms, Billets, Platinen etc.) zum Verkauf		c) fertige Fabrikate	
3. Flusseisenwerke (Flusseisen u. Flussstahl).								
I. Preussen.								
Prov. Schlesien	3	70 652·0	882·955	67 810	8 765·150	753 360	38 190·650	4 998 032
„ Hannover	4	138 941·0	14 500·163	994 190	31 800·000	2 200 000	64 004·840	7 399 628
„ Westfalen	43	671 608·6	23 837·756	1 772 915	86 246·780	7 404 121	424 293·328	58 515 611
„ Rheinland	26	754 246·2	17 193·523	1 113 906	165 740·964	13 301 585	365 546·932	56 716 013
Zusammen Königreich Preussen	76	1 635·447·8	56 414·397	3 948 821	292 552·894	23 659 066	892 035·750	127 629 284
II. Sachsen	2	22 886·8	—	—	—	—	19 101·015	3 036 295
III. Elsass-Lothringen	4	96 592·0	2 473·000	143 434	40 719·000	2 572 472	36 200·654	4 770 123
IV. Uebrige deutsche Staaten u. Luxemburg	8	50 719·6	—	—	29 611·023	1 957 561	7 248·236	1 117 637
Deutsches Reich und Luxemburg	90	1 805 646·2	58 887·397	4 092 255	362 882·917	28 189 099	954 585·655	136 553 339

4. Eisenwaaren.[1]) Ein- und Ausfuhr in Deutschland.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Brucheisen und Abfällen aller Art von Eisen	66 334	605 484	45 886	522 365
„ Roheisen aller Art	1 571 019	2 122 938	1 648 648	2 507 515
„ Eck- und Winkeleisen	1 444	522 600	1 101	309 717
„ Eisenbahnlaschen, Unterlagsplatten und Schwellen, eisernen	1 311	215 531	1 200	228 201
„ Eisenbahnschienen	107 713	[2]) 1 742 258	2 450	1 632 216
„ Radkranzeisen; Pflugschareneisen	1 416	142 370	562	126 614
„ schmiedbarem Eisen in Stäben mit Einschluss des façonnirten etc.	175 962	1 841 354	162 728	1 772 929
„ Luppeneisen, noch Schlacken enthaltend; Rohschienen; Ingots	2 797	401 352	2 400	424 004
„ Platten und Blechen aus schmiedbarem Eisen: roh; auch abgeschliffenen Platten und Blechen	20 833	557 037	20 326	439 184
„ desgl. polirt, gefirnisst, lackirt etc.	835	22 883	821	15 244
„ Weissblech (verzinnt. Eisenblech)	31 407	2 599	34 502	2 204
„ Eisen- und Stahldraht	32 285	[3]) 2 425 531	27 913	2 384 971
„ Eisenwaaren, ganz groben, aus Eisenguss	44 039	[4]) 235 750	38 584	196 657
„ Ambosen; Schraubstöcken; Winden; Hackennägeln etc.	5 118	38 761	4 453	37 948
„ Ankern und ganz groben Ketten	[5]) 18 422	7 324	24 533	4 914
„ Brücken und Brückenbestandtheilen, eisernen	1 617	75 658	254	92 403
„ Drahtseilen	[6]) 711	13 451	[6]) 481	13 445
„ Eisen zu groben Bestandtheilen von Maschinen etc., roh vorgeschmiedet	1 150	13 927	779	7 083
„ Eisenbahnaxen; Eisenbahnradeisen; Eisenbahnrädern, Puffern etc.	2 649	204 473	4 377	125 970
„ gewalzten und gezogenen Röhren aus schmiedbarem Eisen, rohen	8 885	225 985	10 884	187 693
„ Eisenwaaren, groben, anderweit nicht genannten	71 736	[7]) 683 288	71 513	600 544
„ Drahtstiften	674	413 031	550	396 726
„ Eisenwaaren, feinen	10 478	89 443	8 988	83 110
„ Eisenerzen	10 362 173	17 445 513	8 126 348	18 316 496

[1]) Bei diesem Titel ist in Uebereinstimmung mit dem Zolltarif die Bezeichnung „Eisen“ in allgemeinster Bedeutung als Stahl mit umfassend gebraucht. Eisenfabrikate, welche im Veredlungsverkehr aus ausländischem Material hergestellt und ausgeführt wurden, sind von der Nachweisung hierunter ausgeschlossen.

[2]) Ausserdem sind an Eisenbahnschienen, welche im Veredlungsverkehr aus ausländischem Material hergestellt wurden, in der Zeit vom 1. Januar bis 31. December 1887 noch ausgeführt: 100 009 (100 kg) gegenüber 72 138 (100 kg) in demselben Zeitraume des Vorjahres.

[3]) Darunter: Eisen- und Stahldraht, verkupfert, verzinnt etc.: 550 309; anderer Eisen- und Stahldraht: 1 875 222 (100 kg).

[4]) Darunter: Geschützmunition aus Eisenguss, rohe: 14 462; andere ganz grobe Eisengusswaaren: 221 288 (100 kg).

[5]) Darunter: Anker und ganz grobe Ketten: 10 392; Ketten zur Kettenschleppschifffahrt: 8 030 (100 kg).

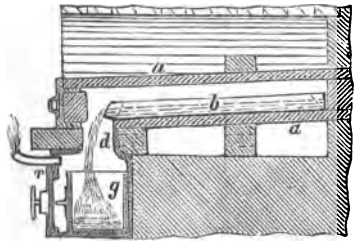
[6]) Darunter: Drahtseile: 710; desgl. zur Tauerei 1 (100 kg).

[7]) Darunter: Geschützmunition, abgeschliffen etc.: 16 480; Schrauben und Schraubenmuttern, eiserne unpolirt etc.: 18 868; andere grobe Eisenwaaren anderweit nicht genannt: 647 940 (100) kg).

II. Alkalimetalle, Magnesium und Aluminium.

1. **Kalium und Natrium.** Das Castner'sche[1]) Verfahren der Alkali-Metallgewinnung hat den Anstoss zu mannigfachen neuen Vorschlägen zur Darstellung der Leichtmetalle mittelst Reduction der Oxyde oder Carbonate gegeben, wie wir aus dem Verzeichnisse der englischen und deutschen Patentanmeldungen entnehmen. Bekannt ist von diesen Vorschlägen bisher nur das von Thompson und White (D. P. 43235) angegebene Verfahren nebst Apparat zur Darstellung von Natrium und Kalium geworden; nach diesem Verfahren schmilzt man zuerst 2 Teile Natriumcarbonat mit 1 ½ Teilen Teer oder dergl. in gusseisernen Tiegeln oder Töpfen bei dunkler Rotglut zusammen und zerkleinert die erkaltete Schmelze. Alsdann erhitzt man diese in einem flachen Eisenblechkasten *b* mit Ausflusstülle *d*, welcher in eine fest eingemauerte, durch die Flammen einer seitlich angeordneten Feuerung umspülte, geneigt liegende Gasretorte *a* eingeschoben wird, zur Reduction des Metalles auf helle Rotglut, welche fortwährend in der Retorte unterhalten bleibt. Das frei werdende Natrium soll in flüssigem Zustande durch eine von den Feuergasen abgeschlossene Retortenöffnung bei *d* in einen Sammelkasten *g* abfliessen, in welchem durch Verdampfen von Paraffinöl eine nicht oxydirende Atmosphäre unterhalten wird. Das als Nebenproduct der Reaction auftretende Kohlenoxydgas entweicht durch ein Rohr *r*; es wird angezündet und zeigt durch sein Erlöschen die Beendigung der Reaction an. Die von der Retorte abziehenden Feuergase genügen noch zur Herstellung der Schmelze.

Fig. 31.



Bei der elektrolytischen Zerlegung von Verbindungen des Chlors, Broms oder Jods mit Leicht- oder Schwermetallen bietet die Entfernung der durch den elektrischen Strom freiwerdenden Halogene besondere Schwierigkeiten, da dieselben das Bestreben haben, sich mit den abgeschiedenen Metallen wieder zu verbinden. Es ist bereits vorgeschlagen, durch Einleiten von Kohlensäure die gasförmigen Halogene aus dem Schmelzen auszutreiben, was sich aber nicht bewährt zu haben scheint. In sehr einfacher und nahe liegender Weise sucht Sprenger (D. P. 39554) diesen Uebelstand dadurch zu vermeiden, dass die Elektrolyse im luftverdünnten Raume vorgenommen wird, wodurch die frei werdenden Halogene nicht nur sofort abgeleitet werden, sondern auch ihre Abscheidung aus dem Elektrolyt wesentlich befördert wird. Das Verfahren soll sich besonders für die Elektrolyse der Chloralkalien und des Chloraluminiums eignen; Angaben über die praktische Verwertbarkeit des Verfahrens im Grossen liegen noch nicht vor.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 54.

Bei der elektrolytischen Abscheidung von Leichtmetallen aus Schmelzen oder Lösungen benutzt Grabau (D. P. 41494) die folgende Polzelle. Eine aus siliciumfreier, feuerfester, die Elektricität nicht leitender Masse (Magnesia, Thonerde etc.) bestehende glockenförmige Zelle *a* ist mittelst eines Stieles *b* an der Traverse *d* aufgehängt und mit dem Pol *f* versehen, der am höchsten Punkte der inneren Glockenoberfläche mündet. Die Zelle taucht mit dem unteren Ende in das Bad ein und wird entweder mittelst einer Luftschraube oder eines heberförmigen Rohres entluftet. Bedingung für den richtigen Verlauf des Processes ist, dass beim Beginn desselben sämtliche Luft aus dem Innern der Zelle entfernt und dieselbe ganz mit der Schmelze oder Lösung der geeigneten Salze der Leichtmetalle angefüllt ist. Das Metall scheidet sich dann bei der Elektrolyse am Pol *f* innerhalb der Zelle ab und sammelt sich daselbst, ohne dass es nötig hat, in der Flüssigkeit selbst in die Höhe zu steigen. Das am Pol sich sammelnde flüssige Metall bildet alsdann einen flüssigen Pol, sodass die nur an der Grenzfläche zwischen flüssigem Metall und Schmelze oder Lösung sich abscheidenden Metallteilchen sofort von der grösseren Metallmasse aufgenommen werden und Verluste durch Zerstreuung oder Nichtvereinigung kleiner Metallteilchen ganz vermieden werden.

Fig. 32.

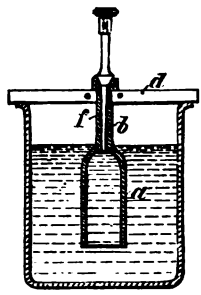
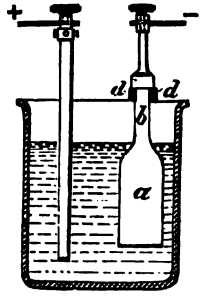


Fig. 33.



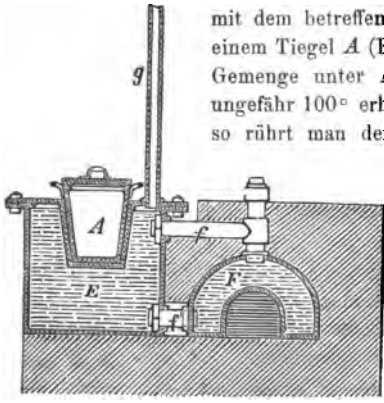
2. **Magnesium.** Martens (Sitzungsber. V. f. Gew. 1887 165) bestimmte die Biegungs-, Zug- und Druckfestigkeit von Magnesium. Zugfestigkeit: Bruchgrenze 23·2 kg pro Quadratmillimeter; spec. Druckfestigkeit 27·2 kg pro Quadratmillimeter und Biegungsfestigkeit 17·4 kg bei 1·75 spec. Gew. Es lässt sich bei 450° C. gut walzen, drücken, treiben u. s. w. Der Preis nähert sich dem von gutem Messing und Neusilber. Von dem Zusatz von Magnesium zu andern Metallen, wodurch denselbem wertvolle Eigenschaften verliehen werden sollten, ist man nach Holtz, Sitzber. V. f. Gew. 1887, 174, in der Praxis wieder abgekommen, da Eisen, Stahl, Kupfer, Messing, Bronze u. s. w. durch Magnesiumzusatz spröder, statt, wie erwartet, schmiedbar und weicher werden. Die Aluminium- und Magnesiumfabrik zu Bremen, die ihr Magnesium nach dem Graetzel'schem Patente[1]) erzeugt, und deren Magnesium den obigen Versuchen von Martens unterlag, ist daher von der Fabrikation der genannten Magnesiumlegirungen zurückgekommen und hat sich auf die Darstellung reinen Magnesiums beschränkt.

Nach V. Meyer, Ber. **20,** 497 liegt der Schmelzpunkt des Magnesiums zwischen 700 und 800°, die Verdampfung ist selbst bei Weissglühhitze gering.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9,** 57.

3. Aluminium. 1. **Darstellung mittelst Reduction.** Schon vor mehreren Jahren verlautete von Webster's Verfahren der Fabrikation billigen Aluminiums auf den Aluminium Crown Metal Works in Holywood bei London: dasselbe sollte 2 Mk. pro kg kosten, war aber nirgends im Handel zu haben. Nunmehr soll mit Hülfe Castner'schen[1]) Natriums das billige Aluminium auf dem genannten Werke gewonnen werden. Das Castner'sche Natrium stellt sich nach der vorliegenden Rechnung auf rund 84 Pf. pro $^1/_2$ kg, noch dazu für Tiegel- und andere Materialkosten 20 Pf., also etwa 1·04 Mk. Das Chloraluminium wird mittelst Natrium unter Zusatz von Kryolith reducirt. Sollte sich der Preis desselben wirklich auf das Doppelte des Natriums stellen, so würde dies einen für die Verbreitung von Aluminium höchst förderlichen Fortschritt bedeuten und bessere Aussichten eröffnen als das pyroelektrische Verfahren der Gebrüder Cowles[2]) oder nach dem Patent Grätzel[3]) (Bg. u. H. Z. **46**, 364). Thompson und White (D. P. 42578) schlagen für die Reduction des Aluminiums durch metallisches Natrium die folgende Modification vor: Ehe man zur Reduction selbst schreitet, wird das metallische Natrium mit dem betreffenden Aluminiumsalz (z. B. Kryolith) in einem Tiegel *A* (Fig. 34) überschüttet. Darauf wird das Gemenge unter Anwendung eines Wasserbades *E* auf ungefähr 100° erhitzt. Ist das Natrium weich geworden, so rührt man den Tiegelinhalt mit einem geeigneten Werkzeuge um. Infolge dieser innigen Durcheinandermischung der beiden auf einander reagirenden Substanzen findet bei der nachfolgenden Reduction keinerlei Explosion statt. Das genannte Wasserbad besteht aus dem Kessel *F* und dem eigentlichen, mit Druckentlastungsrohr *g* versehenen Wasserbad *E*, welches durch die Rohre *f* und f^1 in freier Verbindung mit *F* ist, sodass das Wasser beständig circulirt. Der zur Reduction notwendige Ofen ist ein Flammenofen, dessen Sohle halbkugelig vertieft ist, und dessen Beschickungsöffnung im Deckengewölbe liegt.

Fig. 34.



Clark (D. P. 40205) reducirt behufs Darstellung von Aluminiumlegirungen Chloraluminiumhydrat mittelst Zinks oder Eisen; zu dem Zwecke wird zuerst Thonerde mit Hilfe von Salpetersalzsäure (Königswasser) oder von Salzsäure allein in Chloraluminiumhydrat $AlCl[OH]^2(OH)^2$ umgewandelt und letzteres mit einem reducirenden Stoff (Zinkpulver oder Eisendrehspänen) zusammengebracht, welcher sich mit dem Chlor des Hydrats zu einem flüchtigen Chlorid verbindet. Das Ganze wird alsdann in Gegenwart des

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 54. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 57. — [3]) Techn. chem. Jahrb. **9**, 59 u. **6** 47

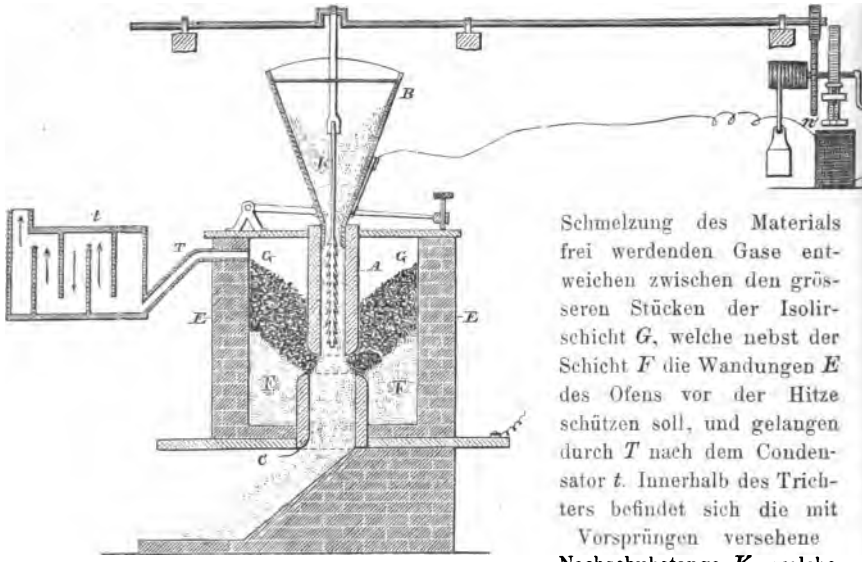
Metalles, mit welchem das Aluminium die Legirung bilden soll, z. B. Kupfer oder dessen Legirungen, einer Schmelzhitze ausgesetzt, bei der das Chlorid eich verflüchtigt, Als Ausgangsproduct kann jede Art Thonerde dienen: Kaolin, Bauxit, Kryolith etc. Der Erfinder verwendet mit Vorliebe gewöhnlichen braunen Thon. In dem Zusatzpatente 40205 wird dann das Verfahren dahin abgeändert, dass anstatt Kupfer und dessen Legirungen Eisen und Stahl zur Darstellung einer Aluminiumlegirung genommen werden. Man mengt daher das Chloraluminiumhydrat mit einem Reductionsmittel, wie Zink, Eisen, Ammoniak oder dessen Carbonat und schmilzt dieses Gemenge mit Eisen oder Stahl zusammen. — Nach Cleaver (Engl. P. 1276, 1887) wird zur Darstellung von Aluminium und Aluminiumlegirungen eine Lösung von 4 Tln. Aluminiumsulfat mit 1 Tl. Russ vermischt. Die Mischung wird getrocknet und mittelst einer Leuchtgas-Sauerstoff-Flamme in einem mit Kalk ausgefütterten Ofen, wie solcher zum Platinschmelzen gebraucht wird, möglichst hoch erhitzt, wobei stets ein Ueberschuss von reducirendem Gas vorhanden sein muss. Die im Ofen kalt gewordene Masse wird dann, wenn eine Eisen-Aluminiumlegirung dargestellt werden soll, mit dem 20fachen Gewicht fein gepulvertem Gusseisen gemischt und in einem Stahlschmelzofen geschmolzen, oder mit Kupfer, wenn Aluminiumbronze verlangt wird. Aluminiumferrocyanid, allein oder mit Kohle erhitzt, giebt eine reiche Eisen-Aluminiumlegirung, welche noch mehr Eisen aufnimmt. Der zum Verbrennen dienende Sauerstoff wird zweckmässig in einem mit Thonröhren ausgesetzten Regenerator stark vorerhitzt.

Nach Lauterborn (D. P. 39915) erfolgt die Abscheidung des Aluminiums und Magnesiums aus ihren Cyandoppelsalzen durch Schmelzen derselben mit Zink oder einem chemisch analog wirkenden Metalle, wobei je zwei Teile Cyanaluminiumcyannatrium bezw. Cyanmagnesiumcyannatrium und ein Teil Zink verwendet werden. Es bilden sich dann beim Glühen im bedeckten Tiegel Cyanzinkcyannatrium als Schlacke und Aluminium bezw. Magnesium als Regulus. — Nach Baldwin (Engl. P. 7198/1887) giebt eine Mischung von 4 Tln. Thon, 1 Tl. Kohle und 3 Tln. Chlornatrium beim Schmelzen angeblich eine leichte Aluminium-Natrium-Legirung, welche abgehoben und in einem anderen Tiegel unter einer Decke von Kochsalz umgeschmolzen wird. Beim Ausgiessen der Schmelze in eine erhitzte Form soll das Aluminium sich unten absetzen. Durch Einführung anderer Metalle sollen sich bei der ersten Schmelze direct Aluminiumlegirungen bilden. — Reillon, Montagne und Bourgerel (D. P. 41891) wollen Aluminium durch Reduction von Schwefelaluminium darstellen. Um dieses zu erzeugen, wird über thonerdehaltige Kohle, welche in einer Retorte hoch erhitzt wird, ein Strom von gasförmigem Schwefelkohlenstoff geleitet. Das entstandene Schwefelaluminium wird dann bei lebhafter Glühhitze mit Kohlenwasserstoffgas behandelt, wodurch der Schwefel entfernt wird und freies Aluminium zurückbleiben soll.

2. **Darstellung mittelst Elektrolyse.** Gebr. Cowles (D. P. 41914) haben für die Gewinnung von Aluminium und Aluminiumbronzen nach den von ihnen

früher angegebenen Verfahren[1]) einen neuen elektrischen Reductionsofen beschrieben (Fig. 35). Das zu behandelnde Material wird oben in den Trichter *B* gefüllt und sinkt in der positiven Elektrode *A* hinab in den zwischen den beiden Elektroden *A* und *C* gelegenen Schmelzraum. Die durch die

Fig. 35.



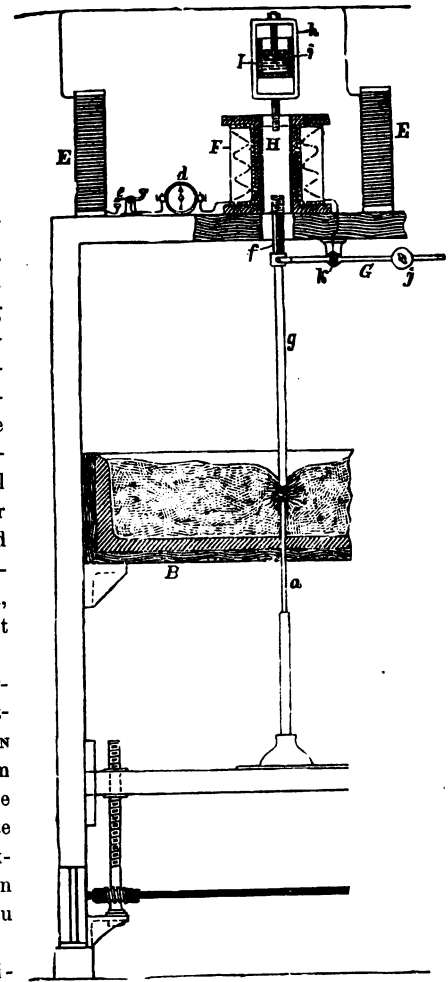
Schmelzung des Materials frei werdenden Gase entweichen zwischen den grösseren Stücken der Isolirschicht *G*, welche nebst der Schicht *F* die Wandungen *E* des Ofens vor der Hitze schützen soll, und gelangen durch *T* nach dem Condensator *t*. Innerhalb des Trichters befindet sich die mit Vorsprüngen versehene Nachschubstange *K*, welche von einer oberhalb liegenden Welle aus auf- und niederbewegt wird. Wenn der Widerstand des Lichtbogens in der Schmelzzone wächst oder abnimmt, wird auf elektrischem Wege eine Bremsung *n* der oberhalb liegenden Welle beseitigt oder angelegt, um die Geschwindigkeit des Stabes *K* abzuändern.

Bei dem dem Cowles'schen sehr ähnlichen Verfahren von Kleiner-Fiertz (D. P. 42022 u. Engl. P. 8531/1886) zur Darstellung von Aluminium oder anderen Leichtmetallen aus ihren Doppelfluorverbindungen mit einem Alkali erfolgt das Schmelzen und Zersetzen der Masse ohne äussere Erwärmung in gleicher Weise durch den elektrischen Lichtbogen zwischen den in der pulverisirten Masse eingebetteten Elektroden, wobei sich das Leichtmetall an der negativen Elektrode abscheidet und das Doppelfluoralkali des Rohmaterials aus der Behälterauskleidung regenerirt werden soll. Zu diesem Zwecke ist der Behälter *B*, in welchen die Elektroden einmünden, mit Bauxit oder Thon ausgefüttert. Die negative Elektrode *a* ist vertical verstellbar, während die positive *g* mit einem belasteten Hebel *G* und einem Solenoid *H* verbunden wird. Der elektrische Strom geht zuerst durch die Widerstandsspule *E*, dann nach dem Schalter *e*, dem Indicator *d*,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 57.

der Spule *F* und von hier zu dem bei *k* drehbar gelagerten Hebel *G* und dem Halter *f* der positiven Elektrode *g*. Der Halter *f* ist an dem genannten Solenoid *H* befestigt, an dessen oberem Ende ein Rahmen oder eine Stange *h* angebracht ist, die einen Kolben *i* trägt, welcher sich in einem Cylinder *J* lose auf- und abbewegen kann. Der Cylinder ist an der Wand oder dem Gestell des Apparates befestigt und mit Wasser oder einer andern Flüssigkeit gefüllt, in welche der Kolben eintaucht. Der Zweck dieser Anordnung ist, die Bewegung des Solenoides *H* und der damit verbundenen Elektrode *g* wenn notwendig, zu verlangsamen. Diese Wirkung wird durch das adjustirbare Gewicht *j* auf dem Hebel *G* unterstützt. Soll der Ofen zur Darstellung von Magnesium und Natrium, welche auf dem elektrolytischen Bade schwimmen, dienen, so muss er luftdicht abgeschlossen sein.

Fig. 36.



J. E. Rogerson in Wolsingham, J. G. Statter in West-Drayton und J. S. Stevenson in South Shields ordnen an dem elektrischen Ofen durch Schlitze und Stifte verstellbare Magnete an, um dem zwischen den Elektroden sich bildenden Lichtbogen jede gewünschte Form geben zu können (D. P. 43470).

Auf dem Wege kaltflüssiger Elektrolyse stellt Walter (D. P. 40626) Aluminium wie folgt dar. Wässerige Lösungen der Thonerde in Salpetersäure, nach Möglichkeit jedoch von Schwefelsäure- und Salzsäureverbindungen der Thonerde und von Verbindungen der festen Alkalien und Erden befreit, werden in grossen, hinter einander geschalteten Bädern nach Art der Reinmetallgewinnung der Einwirkung eines starken Maschinenstromes unter Anwendung platinirter Kupferbleche als Elektroden unterworfen. Das bei geringerer

Stromdichtigkeit in Gestalt eines im feuchten Zustande tiefschwarzen Niederschlages ziemlich fest an der Kathode abgeschiedene pulverförmige Aluminium wird mit dem Kupferblech aus der Flüssigkeit gehoben, von geringen Mengen immer oberflächlich anhaftender Thonerde durch gelindes Abspülen befreit, sodann durch gepressten Wasserstral vom Kupferblech abgelöst, mit reinem kalten, namentlich kochsalzfreien Wasser ausgewaschen und bei gelinder Wärme in freier Luft getrocknet. Im trockenen Zustande stellt das so gewonnene Aluminium ein dunkelgraues Pulver dar, das unter einer Decke von Kochsalz oder Kryolith zusammengeschmolzen werden kann.

Ulrich Sachse.

III. Gold und Silber.

A. **Analytisches.** Hoffmann und Krüss (Ann. **238**, 66) haben die auf der leichten Reducirbarkeit des Goldes beruhenden Methoden zur Trennung des Goldes von anderen Elementen, insbesondere von den Platinmetallen einer genauen Prüfung unterzogen; in Betracht gezogen wurden: Schweflige Säure, Oxalsäure und Eisenchlorür. Danach lässt sich Gold von Platin nur durch Oxalsäure, von Palladium nur durch schweflige Säure, von Iridium, Rhodium und Ruthenium durch alle drei Reductionsmittel trennen. Gold und Quecksilber lassen sich nur durch Oxalsäure, nicht aber durch schweflige Säure oder Eisenchlorür sicher von einander scheiden.

Nach Torrey und Eaton (Bg. u. H. Z. **46**, 200) leiten sich die Unstimmigkeiten zwischen verschiedenen Probirern zumeist her: 1. aus dem Mangel der gleichmässigen Probenahme aus den verschiedenen Probebarren oder der geeigneten Vermengung der Probe selbst, 2. aus der Aufnahme von Silber in der Capelle, 3. aus einem Verluste an Gold beim Scheiden nach dem Abtreiben. Es empfiehlt sich, von jedem Block zwei oder drei Proben zu nehmen und zu einem kleinen Zain auszuziehen, von welchem jeder Probirer einen Anteil zu nehmen hat, und zwar soll jeder Probirer dieselben Mengen von dem Oberteil und dem Boden des Probestückes entnehmen, da der Gold- und Silbergehalt im Oberteil und im Boden häufig durchaus verschieden ist. Der Silberverlust muss so niedrig wie möglich gehalten werden durch Innehaltung der richtigen Temperatur der Muffel; die sonst ziemlich zuverlässige sogenannte „Muffelcorrection" ist möglichst zu vermeiden, doch dürften ohne Reichhelm'schen Gasofen und Taylor's automatischen Hitzeregulator genaue Resultate betreffs der Innehaltung der richtigen Temperatur kaum zu erreichen sein. Zum Scheiden bei grossem Ueberschuss an Silber soll die Säure 10° B. haben; den Kolben mit dem Golde lasse man 5 Minuten stehen, zum Absetzen des Goldes, ehe man die Silberlösung abgiesst. Ein Aufrühren des Goldes ist seiner feinen Verteilung wegen möglichst zu vermeiden. Um Fehler zu vermeiden, welche durch die ungenügende Mischung des Zains selbst entstehen,

wird ein Ausschnitt aus dem Zain von grösserer Breite als Höhe gemacht und dünn ausgewalzt, um ihn in kleine Stücke zerschneiden zu können, so dass von allen Teilen des Zains für jede Probe ein Durchschnitt genommen werden kann. — Torrey's Hitzeregulator für Muffelprobirofen soll die Temperatur der Muffel auf der für Gold- und Silberproben erforderlichen Temperatur erhalten und ist auf die Ausdehnung und Zusammenziehung eines Metallstabes basirt, welcher so angebracht ist, dass die durch die Ofenhitze veranlassten Veränderungen ohne Einfluss auf denselben bleiben. Durch die Muffel geht nahe unter dem Gewölbe ein horizontaler Platinstab, welcher vor und hinter der Muffel in Lagern aufgehängt und durch Spiralfedern gestreckt gehalten wird. Am hinteren Ende ist mittelst Gelenkes ein Hebel befestigt, dessen Stütze an dem unteren Ende sich befindet. Eine Veränderung in der Länge des Platinstabes bewegt den Hebel, dessen oberes Ende mittelst Gelenkes mit einem senkrecht stehenden Hebel verbunden ist, der in einem spitzen Zeiger ausläuft, welcher bei passender Proportionirung der Hebel an einem Gradbogen den Temperaturunterschied zwischen der kalten und der für Goldproben erhitzten Muffel angiebt. Der Zeiger spielt zwischen zwei Platincontacten, welche leitend mit einem die Gasausströmung des Ofens regulirenden Apparate verbunden sind. Kommt die Zeigerspitze mit dem der Muffel näher liegenden Contacte in Berührung, so entsteht ein den Gashahn mittelst maschineller Einrichtung öffnender Strom, während, wenn der Zeiger bei zunehmender Hitze den andern Contact berührt, die entgegengesetzte Wirkung eintritt. Durch eine Hebelvorrichtung sind die Contactpunkte mit der den Stützpunkt des Hebels tragenden Stange verbunden und von aussen verschiebbar. Soll für Silberproben die Temperatur herabgestimmt werden, so zieht der Probirer die herausragende Handhabe an sich, wodurch die die Contacte tragende Platte vor den Nullpunkt geschoben wird, an dem der Zeiger den kalten Ofen anzeigt. Bei dieser Bewegung nähert sich ersterer dem anderen Contacte, kommt mit demselben in Berührung und veranlasst die Schliessung des Gaszuführungshahnes, infolge dessen die Muffel auf den für Silberproben erforderlichen Temperaturgrad abgekühlt wird. — Eglston (Bg. u. H. Z. **46**, 479) beschreibt die auf den amerikanischen Hüttenwerken im Gebrauch befindlichen Probenehmer für Gold- und Silbererze. Mittelst derselben soll ein Teil des sich aus den Zerkleinerungsapparaten ergebenden Erzstromes abgefangen werden, was indessen seine Schwierigkeiten in Bezug auf die Zusammensetzung des Stromes bietet, der keineswegs als eine homogene Masse angesehen werden kann. Auf den Wiandotte-Werken findet ein sehr einfaches Probenehmen statt; das zerkleinerte Erz wird auf einer Eisenplatte ausgebreitet, ein eisernes Kreuz von 4 Fuss Armlänge darauf gesetzt, die Masse dadurch in 4 Teile geteilt, die gegenüberliegenden Teile weggenommen, zu einem Haufen neu formirt und dieser ebenso wiederholt behandelt, bis die erforderliche Menge Probirgut erhalten wird. Aus dem Flammofen werden jede Stunde einige Unzen entnommen und für je 24 Stunden zusammengemengt; bei Rotiröfen hält

man eine Schaufel mit langem Stiel stündlich in den Ofen, um Erz von den Seiten des Cylinders zu fassen. Beim Stetefeldofen werden aus dem Schachte und den Flugstaubkammern Proben gezogen.

B. **Vorkommen.** Ein interessantes Vorkommen gediegenen Silbers in den Silberlagerstätten von Leadville in Colorado beschreibt Wimmer (Bg. u. H. Z. **46**, 423). Dasselbe fand sich beim Abteufen eines neuen Schachtes, des Olivebranch; bei etwa 400 Fuss wurde ein 14 Fuss mächtiger kieseliger Brauneisenstein durchteuft, von dem die unteren 6—8 Fuss nutzbar sind; dann folgte ein eisenschüssiger Dolomit, durch den sich in höhlenartigen Räumen ein enorm reiches Silbererz zieht. Grade an der Grenze der Oxydationszone gegen die Schweflungszone tritt Dolomit auf, in dessen Hohlräumen eine Concentration des Silbergehaltes stattfand. Teils auf, teils in und teils unter dem Dolomite und auch in dem umliegenden Eisensteine treten von einigen Linien bis etwa 2 Fuss breite Höhlenzüge *(water courses)* auf, die mit gediegenem Silber und Silberglanz angefüllt sind. Beigemischt sind thonige Eisensteinmassen, eisenschüssige Quarzsande und Brocken von härterem Eisenstein, alle vollständig mit Drähtchen und Fünkchen von Silber durchzogen, *„lousy with silver“* (lausig von Silber) sagt der Amerikaner. Dazu fanden sich Stücke gediegenen Silbers bis zu Faustgrösse. Das Interessanteste aber sind in den losen Sanden, die 60 bis 70 Proc. Silber halten, eingebettete Massen schwammigen Silbers, die so locker sind, dass sie federleicht erscheinen und einen Filz aus den feinsten Silberdrähtchen bilden. Sie laufen bis 25000 oz. pro ton. Was die Entstehung anbelangt, so bildeten sich wahrscheinlich unter dem Einfluss der organischen Substanz des Dolomits die Sulfide, Silberglanz etc., und es entstand so die Lagerstätte, die durch manganhaltige Schwefelkiese repräsentirt wird. Durch die Atmosphärilien ist der obere Teil der Sulfide zersetzt, d. h. in manganhaltigen Brauneisenstein mit gediegenem Silber verwandelt. Silberhaltige Lösungen wurden in dem Dolomitmittel zersetzt. Eine Chlorsilberzone ist im Olivebranch-Schachte merkwürdigerweise nicht vorhanden.

C. **Technisches.** 1. **Allgemeines.** Nach Webner (Bg. u. H. Z. **46**, 157) sind die Silberminen von Oruro in Bolivia, trotz der ungünstigen Verhältnisse, immerhin noch des Abbaues würdig genug, obgleich die Verarbeitung der ziemlich silberreichen Erze infolge ungenügender veralteter Arbeitsweisen und namentlich infolge des dort herrschenden Diebstahles mit grossen Verlusten geschieht.

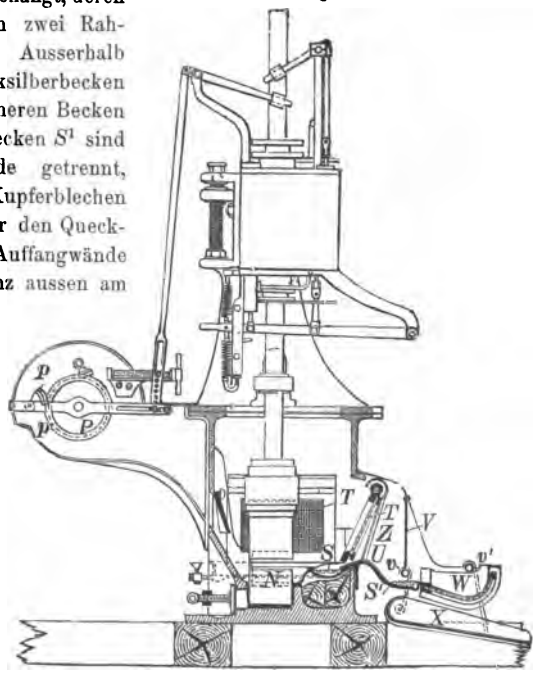
Görtz (Sitzber. V. f. Gew. 1888, 54[1]) giebt eine interessante Abhandlung über die Gewinnungsmethoden der beiden Edelmetalle; danach stehen u. a. die Gewinnungsprocesse des Goldes an Vollkommenheit weit zurück hinter jenen des Silbers, was seinen Grund wesentlich in dem ausserordentlichen Preisrückgange der chemischen Producte hat, welcher die Entstehung und Anwendbarkeit der sogenannten nassen Processe bei der Silbergewinnung überhaupt erst ermöglichte.

[1]) Vom Verf. gütigst übersandter Separat-Abdruck.

2. Amalgamation. Egleston (Bg. u. H. Z. **46**, 316) beschreibt die Behandlung von Golderzen in der Arrastra. Dieser Apparat, welchem die Idee der neueren Pfannenamalgamation unzweifelhaft entnommen ist, verbindet bei einfacher und oft roher Einrichtung die Vorzüge des Pochwerks, der Pfanne und des Settlers. Besonders geeignet ist dieser Apparat für Erze mit Freigold, nicht aber für Silbererze mit geringem Goldgehalte. Ueber der Sohle der Arrastra rotiren an Ketten an einer mittleren Achse aufgehängte 200 bis 2000 Pfund schwere Steine, welche das vorgestampfte Erz zermahlen, während gleichzeitig mit dem Wasser Quecksilber und Chemikalien, wie Cyankalium, Kupfervitriol und Salz zugeführt werden, bis alles Edelmetall von dem Quecksilber aufgenommen ist.

An Stampfwerken zum Zerkleinern von Erz, bei welchen der Zerkleinerungstempel direct mit dem Kolben eines Cylinders verbunden ist, bringt Williams (D. P. 40627) zum Zwecke des Auffangens und Amalgamirens des zerkleinerten Materials eine Zerkleinerungskammer mit Block *N* an. Dieselbe ist auf drei Seiten mit Abteilungen versehen, und in diesen sind Siebe *T* oben aufgehängt, deren Drahtgeflecht zwischen zwei Rahmen eingespannt ist. Ausserhalb dieser Siebe sind Quecksilberbecken S^1 angeordnet. Die inneren Becken *S* und die äusseren Becken S^1 sind durch convexe Wände getrennt, welche mit verzinkten Kupferblechen *U* belegt sind. Ueber den Quecksilberbecken S^1 sind Auffangwände *V* aufgehängt und ganz aussen am Fuss des Untergestelles befinden sich liegende Siebe *W* mit aufgebogenen Aussenrändern zum Zurückhalten von gröberem Erz. Unterhalb der Siebe *T* verbleibt so viel Raum frei, dass der Erzschlamm über die convexen Wände abfliessen kann. Sowol die Siebe *T*, als auch die Wände *V* lassen sich mittelst auf ihren Achsen sitzender Stellhebel unter passenden Winkeln gegen das beim Zerkleinern auseinander fliegende Material einstellen. Was hierbei von dem Material durch die Siebe *T* nicht hindurchdringt, fällt bei der Schnelligkeit der

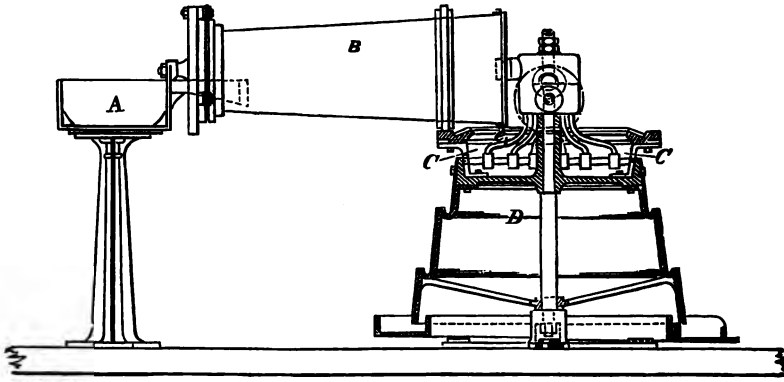
Fig. 37.



Bewegungen des Zerkleinerungsstempels in beständigem Strome in die Quecksilberbecken *S* zur Amalgamirung nieder. Hierbei verhindern die Wände *V* das durch die Siebe *T* fliegende Material, gänzlich aus dem Apparat herauszugelangen. Von den Wänden *V* fällt das durch die Siebe gedrungene feinere Material in die äusseren Becken S^1, während der feinere Erzschlamm durch Wasser über die Wände *U* fortgeschwemmt wird und dann in die Becken S^1 mit hineingelangt. Ueber den letzteren liegen perforirte Rohre *v*, aus welchen Wasser unter Druck auf die Quecksilberfläche getrieben werden kann, um das in Schlamm enthaltene Gold zur Amalgamirung mit dem Quecksilber in innige Berührung zu bringen. Die über den Sieben *W* liegenden perforirten Rohre v^1 dienen dazu, den Schlamm durch diese Siebe mittelst Wasser fortzuspülen, worauf er durch die Abflussrinnen *X* abfliesst, die unter den Sieben *W* aufgehängt sind.

Der Amalgamirapparat von Williams (D. P. 40879 Fig. 38) besteht aus einer Amalgamirtrommel *B*, einer Amalgamirpfanne *C* und einem die Pfanne tragenden stufenförmigen Amalgamator *D*, an dem das die Trommel und die Pfanne passirende Material über eine gewellte Bekleidung aus amalgamirtem Kupfer herabläuft, während die Trommel und die Pfanne mit dem

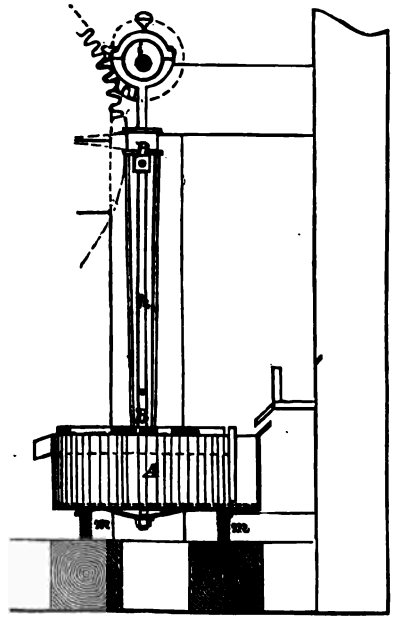
Fig. 38.



stufenförmigen Amalgamator gedreht wird. Die Trommel enthält Quecksilber und dient zur Weiterleitung des Erzschlammes aus einem Absetzbehälter *A* nach der rotirenden Pfanne, die Quecksilber enthält, das durch Einleiten von Dampf oder dergleichen in Wallung versetzt wird. Mehrere Schwimmkugeln in der Pfanne befördern die Verquickung des auszuscheidenden Goldes. Aus der Pfanne läuft der Erzschlamm zunächst über den oberen Rand des stufenförmigen Amalgamators, den eine Bekleidung aus amalgamirtem und gewelltem Kupferblech umgiebt. Den Uebergang zwischen den einzelnen Stufen dieses Amalgamators bilden Ringcanäle in der Kupferbekleidung. Der Schlamm kommt auf dem Wege nach einem unteren Sammelcanal wiederholt mit Quecksilber in diesen Canälen in Berührung, so dass eine wirksame und möglichst vollkommene Verquickung des Metalls

vor dem Abführen des Erzschlammes aus dem Apparat erreicht wird. Bei dem Amalgamirapparat von v. Kronn (D. P. 43118, Fig. 39) ist die Quickschale *A* an einer mit einem Excenter *i* verbundenen zweiteiligen Stange *h* aufgehängt, wobei Federn *m* die Schale nach unten ziehen, um ihr beim Drehen des Excenters nur eine auf- und niedersteigende Bewegung zu erteilen, die der Rührapparat *B* neben seiner rotirenden Bewegung mitmacht. Der Amalgamator Vogelmann's (D. P. 43473, Fig. 40) besteht aus einer konischen Pfanne *A*, welche auf der Welle *B* befestigt ist und mit Hilfe derselben in Rotation versetzt wird. Der mittlere Teil des Bodens der Pfanne *A* ist mit Quecksilber bedeckt, und zwar bis zu einer Höhe von einigen Centimetern über der durchlöcherten rostartigen Platte *a*, welche an ihrem Umfang mit der Pfanne *A* vernietet ist. In die Mitte des Rostes *a* mündet das Rohr *G* ein, welches oben mit dem Trichter *D* versehen ist. In den letzteren wird die Quarztrübe eingegossen, welche sich demgemäss beim Passiren der Quecksilberschicht in feine Ströme zerteilen muss, um durch die Löcher des Rostes *a* zu gelangen. Bei der Rotation breitet sich das Quecksilber infolge der Centrifugalkraft nach der Peripherie hin aus und bedeckt den Boden der Pfanne *A* mit einer dünnen Schicht. Dasselbe erhält somit eine grosse Oberfläche, welche infolge der permanenten Bewegung, die sich durch Veränderung der Tourenzahl vermehren lässt, die Amalgamation wesentlich befördert. Schliesslich gelangt die Trübe über den Rand der Pfanne *A* in die Rinne *E*, von wo sie durch die Rinne *F* abgeführt wird. Um dem sogenannten Krankwerden des Quecksilbers vorzubeugen, werden permanent elektrische Ströme durch die Quecksilberschicht geleitet. Diese Ströme können von dem Apparat selbst erzeugt werden, und zwar mit Hilfe eines oder mehrerer Hufeisenmagnete *G* und des Kupferringes *f*, welcher an der Pfanne *A* angebracht ist. Der Strom entsteht durch die schnelle Rotation des Ringes *f* über den positiven und negativen Polen der Magnete und gelangt unmittelbar durch die Pfanne in das Quecksilber.

Fig. 39.

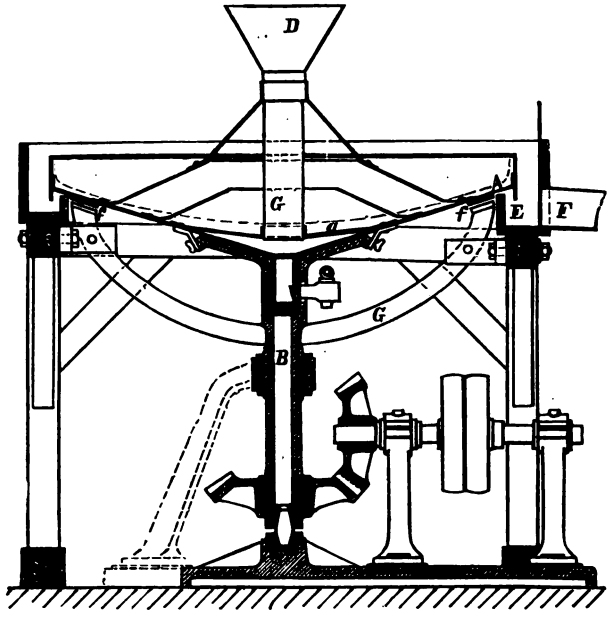


3. **Entsilberung des Werkbleies.** Zur Ausführung des aus Pattinsoniren und Parkesiren combinirten Verfahrens zur Entsilberung des Werkbleies[1])

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 81.

besteht der auf Muldener Hütte aufgestellte Apparat und zwar für das Parkesiren aus 2 gusseisernen Entsilberungskesseln, 3 gusseisernen halbkugelförmigen Saigerkesseln, 1 Raffinirofen mit Chamotteherd zur Entzinkung des Armbleies und 1 gusseisernem Stichkessel zur Aufnahme des entzinkten Armbleies. Der Parkes'sche Apparat schliesst sich so an den Pattinsonapparat an, dass die beiden Entsilberungskessel und die mit ihnen in gleicher Höhe befindlichen 3 Saigerkessel des ersteren mit ihrem Kesselrande um 2 m über dem Rande der Pattinsonkessel liegen, damit das zinkische Armblei in den mit seiner Herdsohle gleichfalls um 2 m unter dem Rande des Entsilberungskessels nachfolgend angebauten Raffinirofen mittels Hebers in noch flüssigem Zustande bequem abgehoben werden kann. Am Ende des Raffinirofens befindet sich mit seinem Kesselrande 10 cm unter der Ofensohle der Stichkessel für das entzinkte Armblei, aus welchem durch einen mittelst Kegelventils verschliessbaren Rohrstutzen und ein an diesen anschliessendes drehbares Gerinne das Ablassen des Armbleies in gusseiserne Pfannen erfolgt. Das Entleeren des letzten Kessels der Pattinsonbatterie von dem für das Parkesiren bestimmten, 0·1 Proc. Silber enthaltenden Werkblei erfolgt mittelst Roesing's Dampfpumpe. Die Destillation des Reichzinkschaums erfolgt in zwei Windöfen in mit Graphithaube und -Rohr versehenem Graphittiegeln. (Freiberger Jahrbuch 1886. 33.)

Fig. 40.



Nach Schmieder (Bg. u. H. Z. 46. 377 u. 385) hat die seit 1868 auf der Kgl. Friedrichshütte in Oberschlesien eingeführte Zinkentsilberung des Werkbleies im Laufe der Jahre in den einzelnen Phasen des Processes einen hohen Grad von Vollkommenheit erreicht. Nach dem ersten Zusatz des Zinks wird das Metallbad durch Einleiten von Wasserdampf kräftig durch-

gerührt, um eine innige Berührung des Zinks mit dem Werkblei herbeizuführen. Der gebildete Zinkschaum wird sorgfältig abgehoben, worauf der zweite Zinkzusatz erfolgt und ausserdem noch der früher erhaltene dritte und vierte Zinkschaum zugegeben wird und der Betrieb wiederholt wird. Darauf erfolgt ein dritter und eventuell noch ein vierter Zinkzusatz. Die Abnahme des Silbers im Werkblei nach dem ersten und zweiten Schaumabhub ist nach einem Durchschnitt von 114 Kesseln folgende:

Werbleieinsatz mit	I. Abhub	II. Abhub
Ag 0·0557 Proc.	0·0527 Proc.	0·0118 Proc.

Der erste Zinkzusatz hat lediglich den Zweck, die im Werkblei enthaltenen Verunreinigungen (Kupfer u. s. w.), namentlich aber den Schwefel daraus zu entfernen. Nach beendigter Entsilberung erfolgt die Raffination des etwa 0·6 Proc. enthaltenden Armbleies nach dem Corduriè'schen Wasserdampfverfahren unter gleichzeitiger Einrührung von 80 kg eines Gemisches aus gleichen Teilen Kochsalz und Bleisulfat, welch' letzteres aus den Rauchcondensationscanälen der Flammöfen gewonnen wird. Das Wasserdampfpolen veranlasst die Mischung des Bleibades mit dem Kochsalz und dem Bleisulfat, sowie eine Oxydation des Zinks infolge des durch Dissociation frei gewordenen Sauerstoffs. Bleisulfat und Kochsalz tragen wie folgt zur Entfernung des Zinks bei: $Zn + 2\,NaCl + PbSO^4 = Pb + ZnCl^2 + Na^2SO^4$. Das Ausgiessen des Kaufbleies in die Handelsformen geschieht durch die Rossing'sche Dampfbleipumpe. Nun folgt das Zinkschaumsaigern und die Reichschaumdestillation; die letztere wird in zwei Destilliröfen, von denen der eine mit fünf, der andere mit drei Retorten ausgerüstet ist, vorgenommen. Die Oefen sind stationäre, bei denen nach der einen Seite die Retorten, nach der anderen hin die Vorlagen geneigt sind. Anstatt vor den Vorlagen liegenden Allongen, in denen eine ungenügende Condensation des verflüchtigten Zinks, namentlich aber des Bleies erreicht wird, ist von Rossing ein neuer Condensationsapparat construirt worden. Derselbe besteht aus einem schmiedeeisernen Cylinder von reichlich 2 m Höhe und einem Durchmesser von 1·5 m, in welchem ca. 30000 Drähte von 2 mm Stärke hängen, die eine grosse Oberfläche darbieten. Da der Apparat nicht luftdicht verschlossen ist, so tritt durch die saugende Wirkung desselben genügend Luft in denselben, um sämtliche Zinkdämpfe zu verbrennen, so dass vollständig weisses, zu Farbe verwendbares Zinkoxyd gewonnen wird.

Mit dem Cermak'schen geschlossenen Treibherd wurden in Przibram bei weitem bessere Resultate als mit dem alten deutschen Treibherd erzielt, sowol in bez. auf den Kohlen- und Mergelverbrauch, als auch auf die Grösse der Charge. Zu der raschen und äussersten Ausnutzung aller Vorteile der geschlossenen Treibherde war Pribram durch seine Massenproduction von Verkaufsglätte am meisten veranlasst.

4. **Auslaugerei.** Eine ausführliche Darstellung von Russel's verbessertem Auslaugungsprocess für Silbererze vornehmlich nach Russel's eigenen Aufzeichnungen und den praktischen Erfahrungen an den verschiedenen

Stätten, wo dieses Verfahren zur Einführung gelangt ist, gab Stetefeldt in einem zu St. Louis im Am. Bergingenieur Verein gehaltenen Vortrage. Derselbe behandelt die Anlage, die Chemikalien und Lösungen und die Arbeitsvorrichtungen.

Munktell, Bg. u. H. Z. **46**, 225, beschreibt ein neues Verfahren zur Extraction des Goldes mittelst Chlorkalks, bei welchem durch die vorher geröstete, nur von Oxydulsalzen reingewaschene Erzmasse continuirlich eine Chlorkalklösung, in Mischung mit schwacher Salzsäure hindurchfiltrirt. Die eingedampfte Goldlösung wird mit Eisenvitriol, Schwefelnatrium, schwefliger Säure u. a. gefällt, wobei, um das Absetzen des Goldes zu beschleunigen und zu vervollständigen, ein wenig aufgelöster Bleizucker zugesetzt wird. Bei dem Kupferwerke in Falun ist von 1885—1887 der Abfall von ca. 29000 t Kupfererz sowie 1500 t reicheres Golderz nach diesem Verfahren behandelt worden. Die Arbeitskosten beziffern sich bei einem Goldgehalt von 2—3 g pro Tonne auf ca. 46 Kr. öst. W., bei höherem, über 100 g pro Tonne steigenden Goldgehalt auf ca. 1 Kr. pro Gramm ausgebrachten Goldes. — Das Plattner'sche Auslaugen silberhaltiger Golderze mittelst freien Chlors ist nach Egleston (Bg. u. H. Z. **46**, 414, 424, 447, 455 und 468) im Jahre 1858 von Deetken in den Ver. Staaten, besonders Californien eingeführt worden; dasselbe besteht, da alle Erze geschwefelt sind, in vier Phasen: 1. Abrösten der Erze, 2. Behandlung des Erzes mit Chlorgas, 3. Auslaugen des chlorirten Erzes, 4. Fällen des Goldes mit Holzkohle oder Schwefelwasserstoff und Schmelzen desselben. Ausführlich sind namentlich die Auslauge-, die Chlorentwickelungs- und Fällvorrichtungen durch Zeichnungen erläutert. Ist das im Erz enthaltene Gold von grosser Feinheit oder mit Silber verbunden, so folgt dem Chlorauszugsverfahren noch eine Behandlung der Rückstände mit Thiosulfatlösung, welche alles rückständige Gold und sämtliches Silber löst. Die durchschnittliche Zusammensetzungder Erze ist folgende:

	Eureka- u. Idaho-Gruben	Washington-Gr.	Schwarze Bär-Gr.
Kupfer	0·35	—	—
Blei	0·78	1·50	—
Gold	0·02743	0·00914	0·0137
Silber	0·0068	0·0035	0·003
Zink	—	1·34	—
Eisen	40·65	30·85	42·05
Arsenik	Spur	—	21·25
Schwefel	32·80	31·33	25·10
Kieselsäure . . .	12·64	33·30	10·35
Thonerde	0·10	—	0·85
Magnesia	3·50	—	—
Sauerstoff u. Verlust	8·65	1·67	0·30

Es ist bekannt, dass die Reagentien, welche die Bildung löslicher Salze des Goldes veranlassen, schneller wirken, wenn dieselben unter höherem Druck angewendet werden, insbesondere gilt dies für die Anwendung von Chlor. Man hat nun hierbei den höheren Druck dadurch erzielt, dass man das Chlor in erheblich grösserem Quantum einführte, als zur Bildung der

Goldchlorverbindung erforderlich war. Dieses Uebermaass von Chlor dient im Processe nur als Druckerzeugungsmittel und ist sonst nutzlos. James (D. P. 43232) führt an Stelle eines Ueberschusses an Chlor gepresste Luft in den Behälter, in welchem die Behandlung des goldhaltigen Materials vor sich geht, ein. Man kann hierbei ohne Schwierigkeit und ohne besondere Kosten den Druck auf 4 at steigern. Hierdurch wird die Wirkung der entstandenen wässrigen Chlorlösung erheblich beschleunigt. Zur Gewinnung des Goldes aus der damit erzeugten Goldlösung werden Holzkohlenfilter in Wannen- oder in Säulenform verwendet, am zweckmässigsten aus Steingut. Die Füllung der Wannen oder Säulen muss Stücken- und nicht Staubkohle sein. In diese Filter wird die Goldlösung eingebracht; es scheidet sich das Gold schnell ab, lagert sich auf der Kohle und wird schliesslich durch Verbrennen derselben gewonnen.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Metallen werden dieselben nach Stolze (D. P. 41061) gemahlen und in Kästen gebracht, welche zweckmässig aus geharztem Holz bestehen. Die in die Kästen eingefüllten Erze werden mit Kochsalzlösung oder Meerwasser übergossen, worauf zwei in dieselben eingetauchte Kohlenplatten mit einem Stromerzeuger verbunden werden. Freies Chlor darf hierbei nicht abdunsten, dasselbe muss vielmehr in statu nascendi zur Chlorirung der vorhandenen Metalle verbraucht werden. Sobald die Erze genügend chlorirt sind, lässt man die Lösung ab, aus welcher die gelösten Metalle sodann elektrolytisch gefällt werden.

Nach Thomson (Engl. P. 235/1887) werden feingemahlene silberhaltige Erze geröstet und dann mit Schwefelsäure oder einem diese entwickelnden Material wiederum erhitzt. Die Masse wird dann mit Kochsalzlösung in genügender Menge behandelt, um alles Silbersulfat in Chlorid umzuwandeln, worauf die Lösung in gewöhnlicher Weise weiter verarbeitet wird.

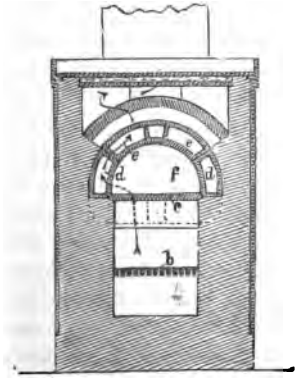
5. Besondere Processe. Zur Gewinnung der Edelmetalle aus Kupfersteinen und diesen analog zusammengesetzten Kupfererzen werden nach Gebr. Crooke (D. P. 39920) die Materialien in geschmolzenem Zustande mit einer ebenfalls geschmolzenen Bleimasse und letztere gleichzeitig mit metallischem Eisen in Berührung gebracht. Dieses darf mit der Kupferstein- und Erzmasse jedoch nicht in Contact kommen. Der Schwefel des Kupfersteins soll dann, ebenso schnell wie er an das Blei tritt, von diesem an das Eisen abgegeben werden. Es soll sich Eisensulfid bilden, welches durch das Bleibad und den Stein nach oben steigt, die Edelmetalle sollen sich mit dem Blei legiren. Zur fractionsweisen Durchführung dieses Verfahrens sticht man das angereicherte Blei unter Ersatz durch ärmeres Blei ab und lässt dasselbe wieder auf frische Kupfersteine oder Erze wirken, oder man sticht die zum Teil erschöpften Kupfersteine oder Erze unter Ersatz durch frische ab und behandelt sie wieder mit armem Blei. Das Concentriren und Reinigen der geschmolzenen Kupfersteine oder Erze geschieht dadurch, dass man denselben behufs Schlackenbildung Kieselsäure als feinen Sand oder in anderer Gestalt zusetzt.

Einen an Widersinnigkeit streifenden Vorschlag zur Gewinnung von Edelmetallen beschreibt das D. P. 43231. Zum Aufschliessen von Gold, Platin und andere Edelmetalle enthaltenden Erzen sollen zirconhaltige Erze zugesetzt werden, falls dieselben nicht schon in den betreffenden Erzen vorhanden sind. Das Zirconium besitzt angeblich eine grosse Verwandtschaft zu den Edelmetallen, namentlich dem Golde (!). Man behandelt dann die Erze zunächst mit einem das gesuchte Metall nicht angreifenden Lösungsmittel und trennt dann die löslichen Nebenbestandteile von dem Edelmetall, dem Zirconiumoxyd und den unlöslichen Bestandteilen. Darauf wird das Zirconiumoxyd durch Schlämmen entfernt, und schliesslich wird das Edelmetall von den unlöslichen Nebenbestandteilen nach bekannten Methoden abgeschieden.

6. Scheidung. In dem Probirlaboratorium zu New-York werden nach Mason (Bg. u. H. Z. **46**, 159 u. 175) bei der Gold- und Silberscheidung mittelst Schwefelsäure[1]) folgende Operationen ausgeführt: 1. Inquartation und Granulirung der Legirungen; 2. Lösung der granulirten Legirung in Schwefelsäure; 3. Aussüssen und Schmelzen des Goldrückstandes; 4. Condensation der Säuredämpfe; 5. Reduction des Silbersulfates durch Kupfer; 6. Aussüssen und Behandlung des Fällsilbers; 7. Behandlung des Kupfersulfates und 8. Behandlung der Abfälle. Die Scheidung selbst geschieht mittelst Schwefelsäure allein in gusseisernen Kesseln. — Egleston (Bg. u. H. Z. **46**, 197, 208, 213 u. 215) berichtet weiter ausführlich über den Goldscheidungsprocess mit Salpeter- und Schwefelsäure in der Münze zu Philadelphia.[2])

Gold- und Silberwaaren. Zur Erzielung eines einseitig weissen Belages auf Metall- oder Rauschgoldblättern werden je zwei dieser Blätter mittelst Wassers zusammengeklebt, bevor dieselben dem den Ueberzug gebenden Silber- oder Nickelbade ausgesetzt werden (D. P. 41100).

Fig. 41.



Zum Abrauchen des Quecksilbers bei der Feuervergoldung bringen Ecker & Co. (D. P. 43211) in dem Ofen eine drehbare gelochte Trommel innerhalb der Retorte an. In die Trommel werden die amalgamirten Waaren gelegt.

Ein für Gold- und Silberschmiede bestimmter Glühofen von Möhler (D. P. 41894) besitzt eine Treppenrostfeuerung und eine aus den Bodenteilen *c*, den hohlen Seitenwänden *d*, einem hohlen Mittelstück *e* und der Abschlusswand *f* zusammengesetzte Muffel. Durch diese Einrichtung wird die Widerstandsfähigkeit der Muffel vergrössert. Ulrich Sachse.

---

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 69. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 69.

Statistik.

Im Jahre 1886 wurden im Deutschen Reich producirt:

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben: als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
Silber- und Golderze	19	1	21 230·453	4 478 421
Im Jahre 1885	22	3	24 560·722	4 289 875
Silber (Reinmetall).			Kilogramm	
I. Preussen	4	13	212 274·34	28 438 542
II. Sachsen	2	—	79 782·97	10 625 228
III. Uebrige deutsche Staaten	1	3	27 540·27	3 643 779
Zusammen deutsches Reich	7	16	319 597·58	42 707 549
Im Jahre 1885	7	15	309 418·25	44 137 793
Gold (Reinmetall)	—	9	1 064·92	2 974 338
Im Jahre 1885	—	9	1 378·45	3 854 912

IV. Kupfer.

Analytisches. Zur Bestimmung eines Wismutgehalts im Handelskupfer löst Jungfer (Dissertation, Rostock 1887) 10—15 g Kupfer in Salpetersäure, versetzt die etwas verdünnte Lösung in der Kälte unter starkem Umrühren tropfenweise mit kohlensaurem Natrium bis zum Eintreten eines geringen bleibenden Niederschlages, welcher alles Wismut enthält, lässt absetzen, löst den filtrirten Niederschlag in Salzsäure und scheidet durch Wasserzusatz basisches Chlorwismut ab, welches bei 110° getrocknet und gewogen wird. Löst sich das Kupfer nicht klar in Salpetersäure, so schmilzt man den Rückstand, der Wismut enthalten kann, mit kohlensaurem Natron und Schwefel und verfährt nach Hampe (Z. Bg. H. u. S. W. **21**), worauf das Filtrat zur Bestimmung des Wismuts für sich nach obiger Methode behandelt wird. Zur Bestimmung geringer Mengen Antimon löst Jungfer (l. c.) 10 g Kupfer in 50 cbcm Salpetersäure von 1·4 spec. Gew., verdünnt auf 200 bis 300 ccm, setzt 150 mg aufgelöstes Fluorkalium, dann 26·2 g gelöstes Jodkalium und schweflige Säure abwechselnd in der Kälte derart hinzu, damit das freigewordene Jod sofort in Jodwasserstoff verwandelt wird ($2\,CuN^2O^6 + SO^2 + 4\,KJ + H^2O = Cu^2J^2 + SO^3 + 4\,KNO^3 + HJ$). Ein Ueberschuss von Jodkalium wird thunlichst vermieden. Das das Antimon als Antimonfluorür-Fluorkalium enthaltende Filtrat wird durch Jodlösung von schwefliger Säure befreit und längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der filtrirte Niederschlag, der neben As und Sb stets etwas Cu enthält, zuweilen auch Pb und Bi, wird auf dem Filter mit Salzsäure und etwas Kaliumchlorat gelöst, worauf die Lösung mit Weinsäure versetzt und stark ammoniakalisch

gemacht wird. Hierauf fügt man so lange vorsichtig verdünntes Schwefelwasserstoffwasser hinzu, bis nach dem Umrühren und gelinden Erwärmen Schwefelkupfer und andere unlösliche Schwefelmetalle sich abgesetzt haben, worauf in der kupferfreien Lösung Arsen und Antimon nach bekannten Methoden getrennt und bestimmt werden. — Die Untersuchung des Raffinadkupfers beschreibt Stahl ausführlich in seiner die Kupferraffinirung behandelnden Dissertation (s. unten). — Für die Bestimmung des Kupfers als Kupferrhodanür giebt Priwoznik (Z. chem. Ind. **1**, 311) an, dass dasselbe, wenn bei 100° getrocknet. wasserfrei ist und 52·13 Proc. Cu, entsprechend der Formel $Cu^2(CNS)^2$, enthält.

Allgemeintechnisches und Production. Jungfer (Dissert., Rostock 1887) hat den gegenwärtigen Mansfelder Kupferhüttenprocess beschrieben. Die Arbeit behandelt: 1. das Brennen der Kupferschiefer, 2. das Rohschmelzen der Schiefer in Schachtöfen auf Kupferstein, 3. das Rösten des Rohsteines, 4. die Concentration des gerösteten Rohsteines (Spuren) auf Spurstein, 5. Verschmelzen der silberhaltigen Spursteinmehle auf metallisches Kupfer (Raffinirprocess), und zwar durch Einsetzen der Rückstände, Einschmelzen, Verblasen, Braten, Oxydiren, Dichtpolen und Zähepolen zur Darstellung von Gussraffinad; zur Erzeugung von Walzraffinad erfolgt ein Zusatz von Blei; dann folgt noch die Verarbeitung der Raffinirkrätzen.

Peters, *modern american methods of copper smelting*, New-York 1887, giebt eine ausführliche Monographie des Kupfers, wie sie in Bezug auf die Details der einzelnen Operationen der Kupfergewinnung auf trockenem Wege kein anderes metallurgisches Werk aufweist. Bei einer Vergleichung des Schacht- und des Flammofenbetriebes wird angeführt, dass sich ersterer besonders eignet für eisenhaltige Erze, wenn die Kosten für Anthracit, Coks oder Holzkohle nicht bedeutend höher sind, als die für Steinkohlen, Holz und andere flammegebenden Brennstoffe, für oxydirte Erze, für arme Gediegenkupfererze und wenn man bei armen Erzen reine Schlacken erzeugen muss. Der Flammofen empfiehlt sich für sehr strengflüssige, an Kohlensäure, Thon, Kalk und Magnesia reiche Erze von wechselnder Zulammensetzung; wenn flammendes Material viel wolfeiler ist als Anthracit oder verkohltes; zum Schmelzen und gleich dahinter zum Raffiniren von gediegenem Kupfer; der Nachteil des Erfolges reicherer Schlacke als im Schachtofen macht sich bei reichem Erze weniger geltend.

Flechner teilt die in neuerer Zeit so wichtig gewordenen metallurgischen Auslaugearbeiten in 3 Gruppen: 1. Auslaugen von Erzen mit durch Röstung entstandenen Sulfaten mittelst reinen oder durch die Nebenproducte des Processes gewonnenen, schwach angesäuerten Wassers. 2. Auslaugen von unter Zusatz von Salzen vorbereiteten Erzen mit Wasser oder schwach angesäuertem Wasser, wie der Schladminger Nickel- und Kobalterze. 3. Auslaugen mittelst concentrirter Säuren. Was die Kupfer- und Silberauslaugung mittelst chlorirender Röstung anbetrifft, so empfiehlt sich ein Schwefelgehalt von 2—5 Proc., was eventl. durch ein Vorrösten bei schwefelreicheren Erzen

erreicht wird. Die Menge des Kochsalzzuschlages soll nicht unter 10 bis 12 Proc. betragen. Zur Ausführung der in zwei Perioden vorzunehmenden Röstung eignen sich am besten Oefen mit Herdboden aus dünnen Chamotteplatten bei regulirbarer Unterfeuerung. Die Dämpfe werden in einem mit Wasser gespeisten Turme condensirt; das saure Wasser dient zur Auslaugung des Röstgutes, die in Holzkästen mit falschem Boden bewirkt wird. Die Laugen werden mit Jodzinklösung gefällt, das Jodsilber wird mit Zinkabfällen reducirt, worauf das Silber, da es noch Gyps, Zinkabfälle u. s. w. enthält, mit Bleiglätte und Sägespänen gemengt, im Treibofen abgetrieben und das erfolgte Blicksilber fein gebrannt wird. Aus der Kupferlauge wird durch Eisenblechabfälle Cementkupfer gefällt, welches im Flammofen eingeschmolzen und raffinirt wird.

Das dem Patente No. 38072 [1]) zu Grunde liegende Verfahren von Riemann zur chlorirenden Röstung zinkhaltiger Kiesabbrände und Erze unter Mitwirkung von Ferrisulfat lässt sich unter Erzielung neuer technischer Wirkungen auch bei kupferhaltigen Abbränden und Erzen anwenden. Das Verfahren (D. P. 40192, Zusatz zu 38072) besteht darin, dass den kupferhaltigen Abbränden und Erzen ausser dem Kochsalz noch ein geeigneter Procentsatz Ferrisulfat zugesetzt wird, und zwar genügt bei den gewöhnlichen kupferhaltigen Kiesabbränden mit 4—5 Proc. Kupfer ein Zusatz von 5—7 Proc. Ferrisulfat. Die gut gemischte Masse wird nun in der üblichen Weise der Röstung unterworfen. Durch die rasche und reichliche Chlorentwickelung aus dem Zusatz von Ferrisulfat und Kochsalz wird die Oxydation des Schwefels und die Chlorirung des Kupfers so beschleunigt, dass die Dauer der Röstung einer Charge nur zwei Drittel der Zeit einer Röstung mit Kochsalz allein beträgt. Bei nicht zu sehr gesteigerter Hitze ergiebt sich dann, dass von dem Kupfer bis 96 Proc. in Wasser löslich sind. Die Extraction mit verdünnter Säure braucht also nur für einen viel kleineren Teil beziehungsweise Procentsatz des vorhandenen Kupfers stattzufinden. Die Anwendung von Salzsäure wird überflüssig, denn es genügt das bei dem Process selbst durch Absorption der entweichenden Gase gewonnene saure Wasser zum Ausziehen des in reinem Wasser unlöslichen Kupfers.

Die bei der Kupferextraction zurückbleibende eisenoxydul- und zinkhaltige Abfall-Lauge wird nach Jurisch (D. P. 41737) zunächst in Gefässen mit Rührwerk durch Calciumcarbonat von dem grössten Teile ihrer freien Säure befreit und dann in nach Art der Weldon'schen Apparate eingerichtete Oxydationstürme gepumpt, in welchen das Eisenoxydulsalz durch Einblasen von atmosphärischer Luft in die durch Wasserdampf erwärmte Lauge zu Eisenoxydsalz oxydirt wird. Letzteres wird dann mittelst einer starken Base in Form eines basischen Salzes aus der fast neutralisirten, jedoch noch schwach sauren Lösung gefällt, um dann das Zink aus der möglichst eisenfreien Lösung in technisch verwertbarer Form, etwa als Zinkcarbonat, niederschlagen zu können. Bei zinkarmen Laugen können Eisen und Zink

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 22 u. 107.

unter Anwendung eines Ueberschusses der betreffenden starken Base gleichzeitig ausgefällt werden.

Elektrolyse. Föhring (Bg. u. H. Z. **46**, 336) beschreibt eine kleine Anlage für die elektrolytische Entsilberung von Kupfer, welche sich in der Praxis gut bewährt haben soll. Dieselbe liefert monatlich ca. 300 q à 100 kg reinstes Kupfer und kostet 20000 bis 25000 Mk., wobei 9000 Mk. auf die Siemens'sche Maschine und 6000 Mk. auf die Locomobile von ca. 6 Pferden gerechnet sind. Zur Bedienung ist nur ein Mann erforderlich. Das ausgeschiedene Silber fällt zu Boden; ein Sammeln desselben in um die Platten gehängten Gazesäcken hat sich nicht bewährt. Die frische Lauge wird fortwährend auf der einen Seite durch ein Bleirohr am Boden des Kastens dem Zersetzungsgefäss zugeführt, während die leichte Lauge durch ein am Rande angebrachtes Bleirohr continuirlich auf der anderen Seite abläuft. Das Kupfer schlägt sich fest auf den Matrizen nieder und lässt sich von denselben bei Anwendung der von F. angegebenen Vorsichtsmaassregeln in festen metallglänzenden Platten losstossen. — Bei der elektrolytischen Gewinnung von Kupfer und Zink laugen Siemens & Halske (D. P. 42243) die gepulverten, gerösteten oder geschmolzenen Schwefelerze mittelst Ferrisulfats aus. Dieses wird in den Bädern selbst erzeugt, indem der Lauf des aus Kupfer- bezw. Zinksulfat und Ferrosulfat bestehenden Elektrolyts so geführt wird, dass von demselben zunächst die Kathodenzellen, um Kupfer oder Zink auszufällen, dann die durch nichtmetallische Diaphragmen von jenen geschiedenen, mit elektrolytisch unlöslichen Anoden (Kohle) versehenen Anodenräume durchströmt werden, um das Ferro- in Ferrisulfat zu verwandeln. Nunmehr durchströmt der Elektrolyt die Auslauge-Bassins, wo das Ferrisulfat geschwefelte Erze auflöst und sich dabei wieder zu Ferrosulfat reducirt. Die somit regenerirte Flüssigkeit wird dann den Kathodenzellen wieder zugeführt. — Bei der elektrolytischen Gewinnung des Metalles aus Kupferstein und ähnlichen Materialien ist es von höchster Wichtigkeit, dass die in das elektrolytische Bad einzuhängenden Platten unzerbrechlich und, ohne Schaden zu nehmen, nach beliebiger Entfernung transportirbar sind. Gleichzeitig müssen dieselben während des elektrischen Extractionsprocesses gute Leitungsfähigkeit besitzen und eine gleichmässige Verteilung der Elektricität in sich ermöglichen lassen. Zur Erreichung dieses Zweckes wird nach Stolp (D. P. 40434) in die Form, in welche der flüssige Kupferstein behufs Bildung von Steinplatten gegossen werden muss, ein grobmaschiges Drahtnetz gelegt, so dass das Drahtnetz der Steinplatte einverleibt ist. Das Drahtnetz muss auf der Seite, an welcher die Steinplatte beim Eintauchen in das betreffende Bad an dem elektrischen Leiter aufgehängt werden soll, so weit aus der Steinplatte hervorragen, dass mit den vorstehenden Netzfäden die Steinplatte an dem Leiter festgebunden werden kann. Ist der Stein nicht allzu brüchig, so genügen fünf bis sechs Maschen, der Länge nach über eine Steinplatte von 1 m Länge und 0·5 m Breite verteilt, um die Platte vor dem Auseinandergehen zu schützen. Je

nach der Sprödigkeit des Steines oder Leches werden die Maschen grösser oder kleiner, die Drähte des Netzes dicker oder dünner gewählt.

Raffination. Stahl, Inauguraldissertation, Clausthal 1886, bespricht ausführlich die Kupferraffinirung; hiernach wird das Steigen oder Laufen des Kupfers nicht allein durch schweflige Säure, sondern auch durch die sog. Polgase, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff verursacht. Raffinade, die frei von Arsen und Blei ist, insbesondere aber die Feinraffinade, absorbirt Polgase, schon ehe der Sauerstoffgehalt des Kupfers durch die Zähpolperiode soweit vermindert (0·07—0·05 Proc.) ist, als zur Erlangung eines höheren Zähigkeitsgrades erforderlich ist. Derartige Raffinade ist porös und für mechanische Verarbeitung weniger geeignet als ärmeres Kupfer. Entsprechende Bleimengen (etwa 0·25 Proc.) vermögen gashaltiges und daher poröses Kupfer dicht zu machen. Das Austreten von Bleidampf aus dem mit Blei versetzten Kupferbade lässt vermuten, dass durch diesen die gelösten Gase, ähnlich wie durch Kohlensäure und Wasserdampf verdrängt werden. Arsen ist unschädlich im Kupfer etwa bis zu 0·4 Proc. und verhindert die Aufnahme von Polgasen, macht daher Kupfer zähe. Geringer Phosphorgehalt genügt, um selbst überpoltes Kupfer wieder dicht und zähe zu machen, wenn es weder Wismuth noch Blei enthält. Die Dissertation giebt dann noch ausführlich den Gang für die Untersuchung des Raffinatkupfers an.

Legirungen. Durch Zusammenschmelzen von 200 Tln. Kupfer, 80 Tln. Zinn und je 10 Tln. Aluminium und Wismut wird nach Webster (D. P. 40316) zunächst eine Grundlegirung hergestellt, welche als wesentlicher Teil der eigentlichen Legirung zu betrachten ist, und welche man zum Zwecke der weiteren Benutzung in Blöcke von passender Grösse giesst. Dann schmilzt man $4^1/_2$ Tl. dieser Grundlegirung mit 164 Tln. Kupfer, 70 Tln. Nickel und $61^1/_2$ Tln. Zink zusammen, indem man dabei ein geeignetes Flussmittel zur Erleichterung des Schmelzens hinzugesetzt. Die Anwendung des Flussmittels ist ein notwendiges Erfordernis des Verfahrens, um ein leichtes Zusammenschmelzen der zur Legirung gehörigen Bestandteile und ein Reinigen der Legirung zu erzielen. Die fertige Legirung wird dann in Blöcke gegossen, in welchen sie sich zu weiterer Verwendung verarbeiten lässt.

Um die Härte und Dehnbarkeit von Metallen oder Legirungen zu erhöhen, wird denselben, nach Slater (Engl. P. 6550/1886), ein Gemisch von 55 Proc. Chromoxyd, 33 Proc. Eisenoxyd, 18 Proc. Thonerde und kleinen Mengen Borax, geglühtem Aluminiumsulfat, Kieselsäure, Manganoxyd und Magnesiumcarbonat unter beständigem Umrühren der geschmolzenen Metalle zugesetzt. Zur Herstellung von Achslagern empfiehlt sich eine Legirung von 58 Tln. Kupfer, 38 Tln. Zink und 4 Tln. der vorgenannten Oxydmischung, zur Herstellung eines an Stelle von Silber zu gebrauchenden Weissmetalls eine Legirung von 58 Tln. Zinn, 4 Tln. Nickel, 2 Tln. Silber, 4 Tln. Aluminium, 2 Tln. Zink und 10 Tln. der Oxydmischung auf

80 Tle. Für Metallspiegel empfiehlt sich eine Legirung von 66 Tln. Kupfer, 33 Tln. Zinn, 0·5 Tln. Nickel und 0·5 Tln. Oxydmischung auf 80 Tle.

Ueberzüge. Um Kupfer oder dessen Legirungen mit einer schützenden Schicht von Cuprosulfocyanat zu überziehen, bereitet man nach D. P. 41934, Société industrielle et commerciale des métaux, eine wässerige Lösung von 10 kg Rhodanammonium in 100 l Wasser, welcher Lösung sodann 10 kg Ammoniakflüssigkeit von spec. Gew. 0·910 und hierauf eine Auflösung von 3 kg krystallisirtem Kupfervitriol in 9 l Wasser zugesetzt werden. In diese Lösung von Cuprosulfocyanat werden nun Gegenstände aus Kupfer oder dessen Legirungen ungefähr 1 Stunde lang eingetaucht. Dieselben haben dann einen Ueberzug von Cuprosulfocyanat; sie werden mit viel Wasser gut abgespült und getrocknet. Die schützende Schicht von Cuprosulfocyanat kann auch in der Weise auf dem Kupfer angebracht werden, dass fertiges Cuprosulfocyanat mit einer Kautschuklösung, einem Lack oder dgl. vermischt und dann die Mischung auf das zu schützende Kupfer oder die Kupferlegirung aufgetragen wird. — Um Metallgegenstände von den beim Beizen und Waschen mit Säuren etc. in die Poren eingedrungenen oxydirenden Flüssigkeiten zu befreien, legt Schulz (D. P. 41353), dieselben in einen luftdicht zu verschliessenden Raum und macht diesen durch Einleiten von stark gespannten Wasserdämpfen und durch Condensation derselben oder durch Evacuiren mittelst der Luftpumpe luftleer und spritzt auf die in dem luftleeren Raum befindlichen Metallgegenstände Wasser. Durch öfteres Wiederholen dieses Processes ist man im Stande, die selbst in den kleinsten Poren befindliche Oxydationsflüssigkeit zu entfernen bezw. in den Abspülwässern in Lösung zu bringen. Bei der Behandlung der Metallgegenstände im Vacuum tritt die in den Poren befindliche Flüssigkeit an die Oberfläche und das in das Vacuum eingeführte Wasser absorbirt die Oxydationsflüssigkeit und kann nun ungehindert in die offenen Poren eindringen. Ulrich Sachse.

Statistik.

1. Production d. Kupfer-Bergwerke u. Hütten in Deutschland im Jahre 1886

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben: als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
an Kupfererzen.				
I. Preussen. Prov. Sachsen . .	2	1	441 373·150	13 751 689
„ Hannover . .	1	2	21 090·938	471 313
„ Westfalen . .	5	32	30 557·325	134 538
„ Hessen-Nassau	—	5	354·375	14 176
„ Rheinland . .	—	38	2 325·330	36 973
Zusammen Königreich Preussen .	8	68	495 701·118	14 408 689
II. Uebrige deutsche Staaten . . .	1	1	54·915	6 652
Zusammen Deutsches Reich . .	9	69	495 756·033	14 415 341
Im Jahre 1885	10	72	621 381·375	19 254 513

2. Production der Hüttenwerke in Deutschland im Jahre 1886

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		
an Kupfer.				
a) Hammergares Block- und Rosettenkupfer (einschliesslich des zu Kupferwaaren verwendeten).				
I. Preussen	7	3	17 361·257	14 905 487
II. Uebrige deutsche Staaten . . .	2	2	2 660·021	2 400 581
Zusammen Deutsches Reich . .	9	5	20 021·278	17 306 068
Im Jahre 1885	9	4	20 628·374	20 838 552
b) Schwarzkupfer zum Verkauf. Nichts.				
c) Kupferstein zum Verkauf.				
Deutsches Reich	—	5	423·050	108 021
Im Jahre 1885	—	3	342·801	89 358

3. Ein- und Ausfuhr.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Kupfer, roh oder als Bruch . . .	124 164	51 573	119 129	65 102
„ Kupfer etc. geschmiedet oder gewalzt in Stangen und Blechen, unplattirt .	2 883	33 532	2 214	30 795
„ groben Kupferschmiede- und Gelbgiesserwaaren	6 193	14 495	5 445	12 756
„ anderen Waaren aus Kupfer etc. mit Ausschluss derjenigen aus Aluminium etc., sowie der Geschütze und Munition	5 105	43 963	4 949	33 741

V. Blei.

Allgemeines. Wolffhügel (Arb. Kais. Ges. **2**, 484) berichtet über zahlreiche Bleivergiftungen unter der Bevölkerung von Dessau, welche ihren Grund in einem Bleigehalte des Trinkwassers fanden. Die Untersuchungen haben ergeben, dass die Ursache des Bleigehaltes des Leitungswassers nicht nur in der auffallend reinen und salzarmen Beschaffenheit des Leitungswassers, sondern auch in einer Mitwirkung anderer Bedingungen, namentlich im Zutritt von Luft, zu suchen sei, infolge dessen ein starker Angriff der Bleianschlussrohre bewirkt worden ist. Zur Beseitigung der Gefahr sind verschiedene Mittel und Wege versucht; bewährt hat sich und ist eingeführt ein fortwährender Zusatz von Kalkspath, welcher mit Hilfe eines von Heyer construirten automatisch wirkenden Apparates in abgemessener Menge dem Reinwasserschachte zugeführt wird. (Vergl. auch

Heyer: Bleiangriff durch Leitungswasser, Dessau 1888). — Die Ursachen des zerstörenden Angriffs verschiedener Wasser auf Bleiröhren sind auch von Müller (J. pr. Ch. **36**, 317) einer Prüfung unterzogen worden. Reines kohlensäurefreies, aber sauerstoffhaltiges destillirtes Wasser greift Blei nur sehr langsam an, ebenso kohlensäurehaltiges aber sauerstofffreies Wasser, welches neben Sauerstoff 0·6 Vol. Proc. Kohlensäure enthält, greift Blei sehr energisch an; der gebildete perlmutterglänzende Niederschlag enthält 3·49 Proc. aq, 11·89 Proc. CO^2 und 84·41 Proc. PbO. Das durch den gelösten Sauerstoff des Wassers oberflächlich entstehende Bleioxyd geht langsam durch die Kohlensäure in Lösung. Sehr geringe Mengen Ammoniak in Gegenwart von Kohlensäure im Wasser greifen das Blei nicht an, wohl aber freies Ammoniak; grössere Mengen Ammoniak, auch als Carbonat, lösen Blei. Aetzkalklösung greift das Blei in Gegenwart von Sauerstoff sehr stark an. Bleiröhren sollen daher nicht mit feuchtem Kalk- oder Cementmauerwerk in Berührung kommen. Aetznatron greift Blei in Gegenwart von Luft stark an, Natriumcarbonat oder Bicarbonat bildet nur einen dünnen, fest anhaftenden Ueberzug, ohne dass Blei gelöst wird. Auch Calciumbicarbonat löst kein Blei. Ausgekochtes Gypswasser wirkt ebenfalls nicht auf Blei, wohl aber bei Luftzutritt. Ein gypshaltiges Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, löst Blei, nicht aber ein Wasser, welches neben Gyps Calciumbicarbonat enthält. Chloride, Nitrate und organische Stoffe im Wasser hält Müller für unschädlich. Es scheint ihm möglich, durch Untersuchung eines Wassers feststellen zu können, ob es für den Genuss ungefährlich durch Bleiröhren zugeführt werden kann. — Die Zerstörung von Bleiröhren, welche im Mauerwerk liegen, wird nach v. Knorre (Z. V. dt Ing. 1887, 114) durch freien Kalk veranlasst. Dass Kalkwasser Blei angreift, ist bereits von Besnou (C. r. **78**, 322) beobachtet; doch ist die Gegenwart von Luft hierzu erforderlich, was es auch erklärlich macht, dass bei unreinem Boden die Zerstörung der Bleiröhren mangels Sauerstoffs nicht häufiger vorkommt. — Die Löslichkeit von Hartblei untersuchte Schütze (Z. chem. Ind. **2**, 300); danach wird dasselbe in der Kälte in absteigender Reihenfolge angegriffen von conc. Salpetersäure am meisten, dann von verdünnter Salpetersäure, conc. Salzsäure, Eisessig, Essig, conc. Schwefelsäure, verdünnter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure, nur sehr wenig von conc. und verdünnter Kalilauge. In der Kochhitze stellen sich die Verhältnisse so, dass am meisten Salpetersäure, dann conc. Schwefelsäure, conc. Salzsäure, Eisessig, verdünnte Salzsäure, Essig, verdünnte Kalilauge, verdünnte Schwefelsäure und zuletzt conc. Kalilauge lösend auf Hartblei einwirken.

Technisches. Die Verhüttung der Blei-, Kupfer- und Silbererze mit besonderer Berücksichtigung der Erze und Metallhüttenbetriebe des Siegerlandes, insbesondere die Rothenbacher Hütte bei Müsen, beschreibt ausführlich Haege (Bg. u. H. Z. **46**, 331, 341, 359, 370, 387, 395 u 406). Die Erze sind erster Linie Bleiglanz, dann Fahlerz und Kupferkies. Die stets silberhaltigen Bleierze besitzen im Durchschnitt 60 Proc. Blei, der Silber-

gehalt schwankt von 20—150 g in 100 kg; dieser hohe Gehalt wird durch eine Einsprengung von Fahlerz bedingt. Die Fahlerze übertreffen in ihrem Silbergehalt immer noch die reichsten Bleierze und erreichen noch 0·4 Proc. in gut aufbereiteten Graupen, im Durchschnitt der angelieferten Erze aber nur 0·16 Proc. Die Kupferkiese haben selten mehr als 10 Proc. Kupfer, im Durchschnitt 8 Proc.; der Silbergehalt schwankt von 20—40 g in 100 kg bis herab zu fast vollständiger Abwesenheit des Silbers. Das Probiren geschieht meist auf trockenem Wege, nur die Kupfer- und Zinkgewinnung geschieht maassanalytisch. Die Oefen zum Verschmelzen der Erze sind ausschliesslich Schachtöfen mit offener Brust, Spur und Vorherd mit Tiegel. Die Formen für Eintritt der Gebläseluft sind mit Wasserkühlung versehen; es wird nur mit kaltem Winde und einer mittleren Windpressung von 1—10 mm Quecksilber geblasen. Die Zustellung der Oefen geschieht auf zweierlei Weise, als Sumpf- und als Brillenofen, erstere auch als Halbhochofenzustellung bezeichnet. Die Verhüttung der Erze ist eine sehr umständliche, da sie durch die antimon-, arsen- und zinkreichen Fahlerze sehr erschwert wird. Dieselben werden sämtlich an freier Luft in Haufen oder Stadeln zweimal durchgeröstet, um Schwefel, Arsen und Antimon teilweise zu oxydiren und zu verflüchtigen. Darauf werden die Erze unter Zusatz von Eisenfrischschlacken und Bleischlacken im Halbhochofen mit Coks verschmolzen. Das Blei, welches bei diesem Schmelzen in grösster Menge fällt, ist das silberreichste von allem während des Processes fallenden Werken (Werkblei) und wird „Erzwerke" genannt. Die erstarrten Sulfüre bilden je nachdem Bleistein oder Kupferstein, wonach man von Bleisteinarbeit und Kupfersteinarbeit spricht, an welche sich dann die Concentrationsarbeit und Schwarzkupfer- und Garkupferarbeit anschliessen, während mit dem Werkblei die Treibarbeit vorgenommen wird. Die Entsilberung des Kupferbleies beruht auf der Eigenschaft des Bleies, sich mit Schwefelsilber zu Schwefelblei und Silber um. zusetzen, welch' letzteres dann von überschüssigem Blei aufgenommen wird. Das Schwarzkupfer ist sehr unrein; es enthält nur 70—80 Proc. Kupfer; das Garmachen geschieht im Spleissofen; letzterer ist ähnlich eingerichtet wie der Treibofen, mit ganz flacher Sohle; zum Schluss wird zur Reduction des Kupferoxyduls die Oberfläche des geschmolzenen Kupfers mit Holzkohlenpulver bestreut und das Metallbad gleichzeitig mit einem grünen Birkenstamme gepolt. Das so gewonnene Garkupfer ist die Müsener Handelswaare mit 99·2 Proc. Kupfer. Auf der Rottenbacher Hütte wurden im Jahre 1885 gewonnen: 900 kg Feinsilber, 56000 Hartblei, 310000 Gold- und Silberglätte und 30000 kg Kupfer, welche einen Wert von 240000 M. repräsentiren. — Die Bleihütte zu Bottins bei Seravezza in Toskana verarbeitet einen silberhaltigen nach der Aufbereitung etwa 35 Proc. Blei enthaltenden Bleiglanz; von dem Rösten der Erze im Flammofen ist man abgekommen und geschieht es jetzt in einem grösseren Schachtofen. Zum Verschmelzen der Erze dient ein Pilz'scher Rundofen mit dem herd-

umschliessenden Wassermantel; man sticht alle 8 Stunden Werkblei und Stein ab. Das Werkblei wird auf einem Mergel-Treibherd bis zum eingetretenen Blicken auf Glätte verarbeitet, was seine Berechtigung bei geringer Production in der Kostspieligkeit des Pattisonirens hat, doch beabsichtigt man, das Werkblei an die benachbarte Hütte von Pertusola behufs Entsilberung durch Zink abzugeben, bei welcher geringere Metallverluste und sonstige Ersparungen stattfinden.

Havemann (D. P. 41913) ändert sein im D. P. 34727 beschriebenes Verfahren, metallisches Blei aus schwefelhaltigen Bleierzen direct zu gewinnen dahin ab, dass die Bleierze anstatt mit geschmolzenem Eisen übergossen, in ein Bad von geschmolzenem Eisen eingetaucht werden.

Statistik.

Ulrich Sachse.

I. Im Jahre 1886 wurden im Deutschen Reich producirt:

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben: als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
Bleierze.				
I. Preussen. Prov. Schlesien . .	5	16	29 316·030	3 647 941
„ Hannover . .	4	2	46 424·652	3 073 408
„ Westfalen . .	13	10	9 853 184	1 359 484
„ Hessen-Nassau	6	—	14 725·702	1 355 963
„ Rheinland . .	18	24	53 101·625	5 884 727
Zusammen Königreich Preussen .	46	52	153 421·193	15 321 523
II. Uebrige deutsche Staaten . . .	7	—	5 084·304	597 104
Zusammen Deutsches Reich . .	53	52	158 505·497	15 918 627
Im Jahre 1885	62	54	157 869 362	15 093 212
Blei.				
a) Blockblei (einschliesslich des zu Bleiblechen und Bleiwaaren verwendeten).				
I. Preussen. Prov. Schlesien . .	2	—	20 879·056	4 914 495
„ Hannover . .	1	3	8 427·115	2 056 825
„ Hessen-Nassau	2	—	9 277·135	2 215 507
„ Rheinland . .	4	1	43 736·324	10 523 965
Uebriges Preussen	1	3	2 196·110	528 167
Zusammen Königreich Preussen	10	7	84 515·740	20 238 959
II. Sachsen	—	2	4 359·041	1 029 084
III. Uebrige deutsche Staaten . . .	3	1	3 645·486	832 713
Zusammen Deutsches Reich . .	13	10	92 520·267	22 100 756
Im Jahre 1885	13	10	93 133 709	19 412 389
b) Kaufglätte.				
I. Preussen.	—	5	3 054·491	699 892
II. Uebrige deutsche Staaten . . .	—	5	821·059	195 927
Zusammen Deutsches Reich . .	—	10	3 875·550	895 819
Im Jahre 1885	—	11	4 185·938	859 098

II. Ein- und Ausfuhr.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Blei, rohem; Bruchblei; Bleiabfällen	76 191	391 081	20 373	387 715
„ Blei- u. Kupfererzen, auch silberhaltigen			277 254	23 633

VI. Zink.

Analytisches. Bragard (Inaug. Diss., Berlin 1887) prüfte eine Reihe gewichts- und maassanalytischer Methoden zur Zinkbestimmung auf ihre Genauigkeit. Bei der Bestimmung als Schwefelzink, welche nach Fresenius bei der Verwendung von Schwefelkalium oder Schwefelammonium die schärfsten Resultate ergiebt, ist der Niederschlag äusserst schwierig zu filtriren, was bei Finkener's Methode der Fällung aus ganz schwach schwefelsaurer Lösung nicht der Fall ist. Das Schwefelzink wird am einfachsten als solches nach Rose's Verfahren durch schwaches Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome bestimmt. Die von Tamm (Chem. N. **24,** 198) angegebene Bestimmung des Zinks als Pyrophosphat liefert bei Beobachtung der von Bragard verbesserten Vorschrift hinreichend genaue Resultate, aber eine Trennung des Zinks von Eisen, Nickel und Kobalt ist dadurch nicht zu erzielen. Von den maassanalytischen Methoden wurden diejenigen zur Fällung des Zinks durch Schwefelnatrium nach Schaffner und mit Ferrocyankalium nach Galetti, Fahlberg, Mahon und Giudice geprüft (Bg. u. H. Z. **46,** 100).

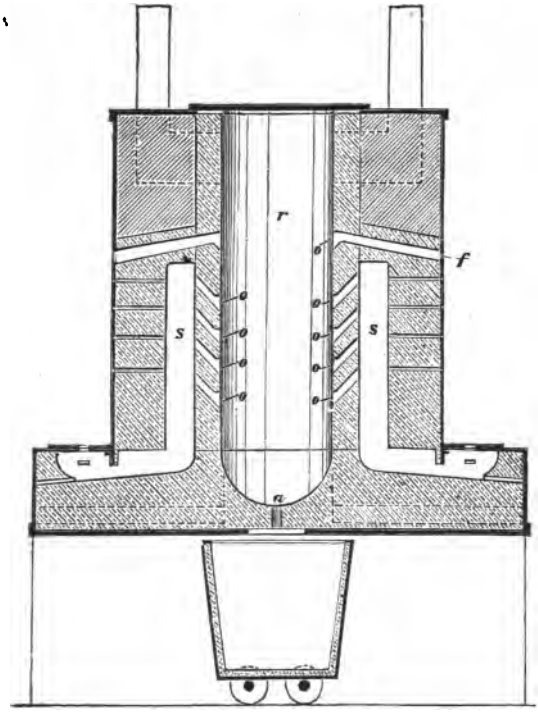
Das Atomgewicht des Zinks bestimmte Reynolds (Chem. News **55,** 268) zu $65{\cdot}4787 \pm 0{\cdot}016135$. Zur maassanalytischen Bestimmung des Zinks im Zinkstaub versetzt F. Weil (C. r. **103,** 1013) 50 cbcm einer neutralen Kupferchloridlösung, welche 0,5 g Kupfer enthält, mit 0,4 g Zinkstaub und titrirt nach beendeter Reaction das überschüssige Kupfer mit Zinnchlorürlösung zurück. — Zur Bestimmung des Zinks als Pyrophosphat löst Stone (J. am. chem. soc. **1882,** 26) den durch Fällen mit Natriumphosphat und Ammoniak erhaltenen schwer filtrirbaren, flockigen Niederschlag vorsichtig in Ammoniak und verjagt durch Kochen das Ammoniak wieder, wobei sich der Niederschlag in feinkörniger, krystallinischer Form abscheidet, so dass er sich gut filtriren und auswaschen lässt. Nach dem Glühen wägt man das Pyrophosphat, $Zn^2P^2O^7$, das nur 42·76 Proc. Zn, also nur die Hälfte der im Zinkoxyd enthaltenen Menge enthält. Jawein (Chem. Z. 1887, **347**) löst den sich beim Kochen der ammoniakalischen Lösung abscheidenden und sehr fest an den Glaswänden sich ansetzenden Niederschlag wieder in Säure und fällt durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak.

Technisches. Die geschichtliche Entwickelung der Zinkindustrie schildert Steinhauss (Oe. Z. **35,** 345). —

Zinkmuffeln der Paulshütte, welche aus Mirover Thon, blauem Saarauer Thon, Muffelscherben und Neuroder Schiefer zusammengesetzt sind, zeigen nach Steger (Z. Bg. H. S. W. 1887, 165) oft nach dem Brennen sehr verschiedenfache Färbung, wofür ein Grund auch nach mikroskopischer Untersuchung nicht gefunden werden konnte.

Keil's Ofen zum Zugutemachen (Destilliren) von Zinkerzen (D. P. 40768) besteht aus einer ununterbrochen arbeitenden, stehenden, mit doppeltem Gichtverschluss versehenen Retorte *r*, Fig. 42. Dieselbe hat im Querschnitt eine

Fig. 42.

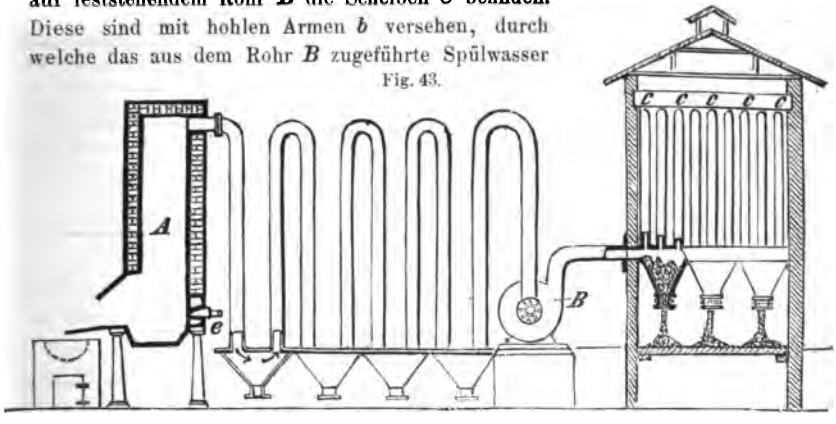


länglich ovale Form und wird an den beiden Breitseiten von aussen geheizt. Die in der Retorte sich bildenden Metalldämpfe entweichen durch die an den schmalen Seiten der Retorte befindlichen Oeffnungen *o o* in die Vorlagen *s s* und werden hier zu flüssigem Metall verdichtet. Dagegen wird das in der Retorte sich bildende flüssige Metall durch das Auge *a* im Boden der Retorte mit dem Stein, der Schlacke etc. in Kippwagen oder auf andere bekannte Weise abgelassen. Handelt es sich um Gewinnung von Stoffen, welche bei ziemlich niedriger Temperatur sich verflüchtigen, so werden ausser den bereits erwähnten noch besondere Vorlagen angebracht.

Lewis (D. P. 40624) beschreibt einen Apparat zur Verarbeitung von schwefel- und arsenhaltigen Erzen. Die entsprechend gattirten Erze werden in einem oben geschlossenen schottisch-amerikanischen Herdofen *A*, Fig. 43, einer genügend hohen Temperatur ausgesetzt, um Zink, Antimon und einen Teil des Bleies zu Oxyden zu verbrennen. Diese Oxyde werden dann behufs weiterer Verarbeitung mittelst eines Ventilators *B* aus dem Oberteile des Ofens abgesaugt und in Säcke *C* aus Textilmaterial gepresst, welche mit ihren geschlossenen Enden nach oben aufgehängt sind.

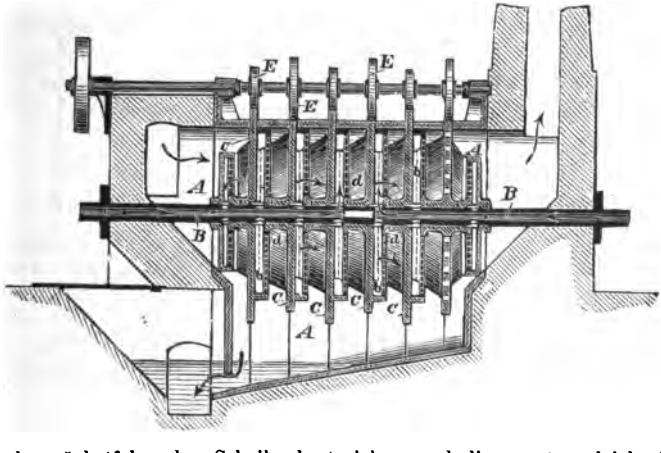
Flugstaub. Jentgen (D. P. 43284) leitet behufs Niederschlagens von Flugstaub die zu reinigenden Gase in den Canal *A*, Fig. 44, in welchem sich auf feststehendem Rohr *B* die Scheiben *C* befinden. Diese sind mit hohlen Armen *b* versehen, durch welche das aus dem Rohr *B* zugeführte Spülwasser

Fig. 43.



hindurchströmt, um aus den an einer Seite angebrachten Oeffnungen herauszuspritzen. Zwischen je zwei Armen *b* befinden sich an den mit Lochungen versehenen Scheiben die Bürsten *d*, welche jedesmal die ihnen zugekehrte

Fig. 44.



Seite der nächstfolgenden Scheibe bestreichen und diese unter gleichzeitiger Mitwirkung des aus den Armen *b* herausspritzenden Wassers von den daran haftenden Niederschlägen befreien. Die Scheiben *C* werden von aussen her durch die Antriebrollen *E* in Drehung versetzt, und zwar bewegen sich die benachbarten mit verschiedener Geschwindigkeit, damit die Bürsten der einen Scheibe auf der anderen Scheibe schleifen. Ulrich Sachse.

Statistik.

I. Ein- und Ausfuhr.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an rohem Zink; Bruchzink	45 850	652 580	45 738	654 227
„ an gewalztem Zink	1 188	181 527	2 210	168 131

II. Im Jahre 1886 wurden im Deutschen Reich producirt:

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		
Zinkerze.				
I. Preussen.				
Provinz Schlesien	33	12	578 858·000	3 547 603
„ Hannover	—	2	5 572·915	389 381
„ Westfalen	9	13	39 133·453	1 034 679
„ Hessen-Nassau	—	5	13 391·745	449 911
„ Rheinland	15	14	67 260·292	2 282 686
Zusammen Königreich Preussen .	57	46	704 216·405	7 704 260
II. Uebrige deutsche Staaten . . .	1	1	960·285	17 748
Zusammen Deutsches Reich . .	58	47	705 176·690	7 722 008
Im Jahre 1885	59	49	680 654·449	7 647 406
Zink.				
Blockzink (einschliessl. des zu Blechen, Zinkweiss oder Zinkwaaren verwendeten).				
I. Preussen.				
Prov. Schlesien	22	1	82 659·231	21 209 323
„ Westfalen	2	—	12 333·866	3 344 622
„ Rheinland	4	—	30 729·283	8 530 135
II. Uebrige Deutsche Staaten . . .	1	1	5 131·698	1 437 085
Zusammen Deutsches Reich . .	29	2	130 854·078	34 521 165
Im Jahre 1885	30	2	129 098·483	33 860 170

VII. Zinn.

Analytisches. Hampe (Chem. Z. **11**, 19) schliesst Zinnstein in trockenem Wasserstoffstrom auf, wobei das Wasser aufgefangen und gewogen wird. Nach dem Erkalten wird das Porcellanschiffchen mit verdünnter Salzsäure behandelt; aus der salzsauren Lösung fällt man Zinn etc. durch Schwefel-

wasserstoff und verarbeitet Niederschlag sowie Filtrat nach bekannten Regeln. Das Verfahren gestattet eine Trennung des Zinnsteins von unlöslichen Silicaten, Aluminaten etc., so dass dieselben für sich untersucht werden können.

Metallüberzüge, Weissblech. Bei dem Eintauchen der Eisenwaaren in Bäder von geschmolzenem Zinn und seinen Legirungen bilden sich in dem geschmolzenen Metall allmälig grosse Mengen kleiner Metallteilchen bezw. schwerer schmelzbarer, eisenhaltiger Legirungen, welche das Bestreben haben, zu krystallisiren. Dieselben lagern sich auf die Oberfläche der herausgezogenen Eisenwaaren, und geben dadurch den Waaren ein mattes, sogar ein völlig rauhes Ansehen. Aus diesem Grunde ist es nötig geworden, in den Weissblechfabriken die Eisenbleche in drei bis fünf nach einander folgende Zinnbäder einzutauchen, von denen jedes folgende Bad immer reiner bezw. freier von eisenhaltigen Zinnlegirungen ist. Diese schwerer schmelzbaren Legirungen werden, nach D. P. 39187 von Schmöle, aus dem Bade leicht entfernt durch Eintauchen hinreichend kalter Körper, am besten mittelst Durchleitung kalter Flüssigkeiten (tropfbarer oder gasförmiger), wodurch diese Legirungen zur Erstarrung gebracht und abgeführt werden. Nach Beseitigung derselben liefert das Bad wieder schön glänzende Ueberzüge. Es wird zu diesem Zwecke in dem Bade ein U-förmiges Rohr, welches am besten von kaltem Wasser durchströmt wird, so lange hin- und herbewegt, bis die zur Krystallisation geneigten und leichter erstarrenden Metallteilchen sich hinreichend an das Rohr festgesetzt haben; mit dem Herausziehen des Rohres aus dem Bade werden diese schädlichen Teile völlig aus demselben entfernt. — Behufs Reinigung verzinnter oder verzinkter Bleche werden dieselben, nach D. P. 41493 der Hüstener Gewerkschaft, mit Kalk, Kleie, Sägespänen u. s. w. zusammen in einen Behälter gebracht, wo sie durch Stäbe in einer bestimmten Lage gehalten werden. Der drehbar gelagerte und geschlossene Behälter wird dann in Umdrehung versetzt.

Germanium. Winkler (J. pr. Ch. [N. F.] **34**, 177) giebt eine ausführliche Beschreibung des von ihm zuerst im „Argyrodit", einem reichen Freiberger Silbererze, nachgewiesenen Germaniums. Das pulverförmige Germanium, wie es durch Reduction des Oxydes im Wasserstoffstrome erhalten wird, schmilzt unter Boraxglas zu einem Regulus zusammen, welcher beim Erkalten krystallinisch wird, wobei er sich ziemlich stark ausdehnt. Das Germanium ist sehr spröde und lässt sich leicht pulverisiren; es ist von grauweisser Farbe bei schönem Metallglanz, die es an der Luft gut bewahrt. Spec. Gew. 5·469, unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in Königswasser; mit schmelzendem Kalihydrat verpufft es. Von den Verbindungen sind bekannt: zwei Oxyde, zwei Sulfide, zwei Chloride und ein Jodid. Scharfe Reactionen auf Germanium sind bisher nicht gefunden; seinem analytischen Verhalten nach gehört es zu derjenigen Gruppe von Elementen, welche mit alkalischen Schwefelmetallen löslich Sulfide bilden, also zum Arsen, Antimon und Zinn.

Ulrich Sachse.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an rohem Zinn; Bruchzinn	71 756	4 301	68 679	4 788
„ Quecksilber	5 223	59	4 110	56

VIII. Nickel und Kobalt.

Allgemeines. Flechner (Oe. Z. **35**, 63 u. 80) macht Mitteilungen über die Geschichte des Nickels. Als Nickelerze werden verarbeitet: nickelhaltige Pyrite, Arsenverbindungen, Nickelantimonverbindungen, oxydische Erze, Speisen, Eisensauen. Seit 1873 ist das bedeutendste Nickelvorkommen auf Neucaledonien in Australien. Die Ausbeute betrug 1884 904 t Nickelmetall. — Nach dem Berichte Croisille's enthält der Bezirk von Thio in Neucaledonien die reichsten und productivsten Nickellagerstätten der Colonie; von der event Einführung des Nickels als Scheidemünzen-Metall in Frankreich erhofft man eine bedeutende Steigerung der Production (Bg. u. H. Z. **46**, 287). Die Nickelgruben in Neucaledonien geben nach Croisille (Ann. min. **6**, 609) nur mangelhafte Erträge.

Analytisches. Langbein (Rep. an. Ch. **6**, 34) räth die elektrolytische Nickelbestimmung stets bei Abwesenheit von Mangan vorzunehmen, da sich das letztere aus einer ammoniakalischen Lösung nicht vollständig an der positiven Elektrode niederschlage, sondern sich zum Teil mit dem Nickel an der negativen Elektrode absetze. Er empfiehlt die Fällung des Eisens bei Abwesenheit von Chlorammonium vorzunehmen, wodurch die gleichzeitige Abscheidung des Mangans bewirkt wird. — Bei der Trennung des Nickels in Nickelsteinen, Erzen, Schlacken etc. von Eisen, Chrom, Mangan und Thonerde scheidet Moore (Chem. N. **54**, 300) das Eisen als phosphorsaures Eisen aus essigsaurer Lösung ab, worin die entsprechende Nickelverbindung vollständig gelöst bleibt. Zur gewöhnlichen technischen Analyse wird ein einmaliges Fällen genügen und nur bei ganz besonderer Genauigkeit ist eine Wiederholung der Fällung notwendig. Nach der Fällung des Nickels mit Kalilauge und Brom finden sich Chrom und Mangan im Filtrat, während die Thonerde gleichzeitig mit dem Eisen gefällt werde.

Zur Trennung des Nickels und Kobalts vom Eisen fällt Mackintosh (Chem. N. **56**, 64) aus der erhitzten Lösung die drei Metalle als Sulfide und behandelt den Niederschlag mit Salzsäure. Fast alles Eisen und nur wenig Nickel und Kobalt gehen in Lösung; der Niederschlag wird sodann gelöst und das Eisen in beiden Teilen durch Natrium- oder Ammoniumacetat gefällt. — Zur raschen Prüfung von Würfelnickel scheidet Warren (Chem. N. **55**, 37) die Probe mittelst eines kräftigen Hufeisenmagnets in einen magnetischen und einen nichtmagnetischen Teil-Würfel von folgender Zusammensetzung erwiesen sich als:

	magnetisch	unmagnetisch
Kupfer	0·083	33·779
Kohlenstoff . . .	0·071	0·365
Silicium	0·409	0·160
Eisen	2·457	0·841
Arsen	0·117	0·865
Zinn	0·749	0·461
Nickel	96·670	63·690

Hieraus erhellt die Möglichkeit, mittelst der magnetischen Untersuchnng Verfälschungen von Würfelnickel durch minderwertige Würfel schnell nachzuweisen.

Zur Trennung des Zinks vom Nickel und Kobalt versetzt Bayley (J. soc. chem. Ind. 1887, 499) die heisse, freie Phosphorsäure enthaltende Lösung mit Ammoniak und Dinatriumphosphat, dann mit Salzsäure bis zur Klärung und fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff. Kobalt und Eisen dürfen nicht zugegen sein. Nickel wird nach Zusatz von Schwefelammonium, benzoesaurem Ammoniak und einigen Tropfen Salzsäure durch Schwefelwasserstoff aus der kochend heissen Lösung gefällt; hierbei kann Benzoësäure auch durch Borsäure ersetzt werden.

Technisches. Nickelstahl aus Weicheisen, Nickel, Manganmetall oder einem Oxyd desselben, Aluminium, Wolfram und Cyankalium bestehend, wird von der Société anonyme le Ferro-Nickel in Paris dargestellt (D. P. 37376); derselbe soll einer besonderen Härtung nicht bedürfen. — Um Kobalt- und Nickelspeisen zu zersetzen, bringt Warren (Chem. N. **56**, 193) dieselben 24 Stunden lang mit conc. Salzsäure und Kupfernitrat in Berührung. Der ungelöste Rückstand wird durch Erhitzen im Luftstrom oxydirt, mit conc. Salzsäure behandelt und die Lösung mit der zuerst erhaltenen vereinigt. Durch Einhängen von Eisenstücken werden Kupfer und ein Teil des Arsens und Wismuts entfernt; durch $Ca(OH)^2$ wird sodann das gelöste Eisen und der Rest Arsen gefällt. Nickel und Kobalt wird hierauf durch kohlensaures Natrium gefällt und nach dem Zerteilen im Wasser wird das Nickel mittelst Chlorgas in Lösung gebracht. — Moore (Chem. N. **56**, 3) beobachtete die Ausscheidung einer gut hämmerbaren schwefelfreien Eisen-Nickellegirung aus einem stark schwefelhaltigen Nickelregulus.

Zur Gewinnung von Kobalt aus Lösungen schlägt Perry (Engl. P. 1288 und 1289/1886) zwei verschiedene Methoden vor; nach der ersteren werden schwefelsaure Lösungen, welche Kobalt neben Nickel, Mangan und Eisen enthalten, zum Sieden erhitzt und dann mit einer siedenden Natronlauge von 8—10 Proc. Stärke versetzt. Das Kobalthydroxyd wird bei fortgesetztem Sieden zu basischem Sulfat. Der Niederschlag wird von Nickel, Mangan und Eisen befreit, indem derselbe mit einer neuen Menge siedender Kobaltlösung behandelt wird. Die genannten Metalle gehen in Lösung und werden durch Kobaltniederschlag ersetzt. Nach der zweiten Methode wird, um reines Kobaltsalz aus Lösungen zu erhalten, welche neben Kobalt noch Nickel und Mangan enthalten, die Lösung der Sulfate in der Siedetemperatur mit metallischem Eisen erhitzt, wobei das Kobalt als Hydroxyd ausfallen soll, welches durch fortgesetztes Kochen in basisches Sulfat verwandelt wird. So lange als noch Kobalt in Lösung ist, wird kein Nickel und Mangan ausgefällt.

Ulrich Sachse.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Waaren aus Aluminium, Nickel, feinen Waaren aus Alfénide etc.	1 995	31 401	2 185	28 443

IX. Mangan und Chrom.

Mangan. Analytisches. Lux (Inaug. Diss., Berlin) hat die maassnalytischen Bestimmungsmethoden des Mangans einer Prüfung unterzogen. Die Schöffel-Donath'sche Methode liefert nur dann richtige Werte, wenn man den Titer des Permanganats mittelst eines Mangansalzes stellt und wenn man beim Titriren annähernd dieselbe Zeit anwendet, wie beim Stellen der Permanganatlösung. Die Methode von v. Meinecke, welche sich als modificirte Volhard'sche Methode erweist, liefert die besten Resultate; das dem Permanganat zugesetzte Zinkchlorid bewirkt hier, dass vollkommen reines MnO^2 entsteht und die Reaction somit genau der Umsetzungsgleichung $3\,MnO + M^2O^7 = 5\,MnO^2$ entspricht. Geringe Mengen Kupfer beeinflussen das Resultat nicht, wohl aber ist die Gegenwart von nur geringen Mengen Kobalt störend. Die Kessler'sche Methode — Eintragen der zuvor von Eisen befreiten Probeflüssigkeit in ein Gemisch von Zinkchlorid, Brom und Natriumacetat, Vertreiben des Broms durch Kochen, worauf das gefällte MnO^2 mit titrirter Antimonchlorürlösung aufgenommen und der Ueberschuss desselben mit Permanganat zurücktitrirt wird — lieferte stets zu niedrige Resultate. Nach der ähnlichen Methode von Pattinson wird nach Angabe von Lux kein reines MnO^2, sondern ein Niederschlag von der Formel $9\,MnO^2MnO$ erhalten. Die sonst allgemein für zuverlässig gehaltene Hampe'sche Methode, wobei sämtliches Mangan als MnO^2 gefällt wird, wenn man zu einer stark salpetersauren Lösung der Probe Kaliumchlorat fügt, gab dem Verfasser keine genügenden Resultate; explosionsartige Störungen vereitelten die Genauigkeit; der Niederschlag war angeblich nicht reines MnO^2. Nach Bärwald, welcher zahlreiche Untersuchungen nach der Hampe'schen Methode ausführte, treffen die Vorwürfe die Hampe'sche Methode zu Unrecht.

Salze. Ein dem Staaden'schen[1]) ähnliches Verfahren zur Gewinnung von Mangansulfat aus oxydischen Erzen des Mangans beschreibt Graham (Engl. P. 1831/1886). Derselbe mischt z. B. fein gepulvertes Mangansuperoxyd mit gepulvertem Pyrit und Thon und Feuerstein; der letztere Zusatz erfolgt, um die Masse poröser zu machen und dadurch den Luftzutritt zu erleichtern. Das Gemisch wird in einer Pfanne oder dergl. zunächst auf

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 98.

200—260° und schliesslich 6—7 Stunden auf Dunkelrotglut erhitzt. Die Masse wird dann aus der Pfanne entfernt, nach dem Abkühlen mit Wasser befeuchtet und der Einwirkung der Luft ausgesetzt, bis die Sulfate löslich geworden sind, was nach etwa 14 Tagen der Fall ist. Das Sulfatgemisch wird darauf in Lösung gebracht und das Eisen in Oxydsalz übergeführt. Durch Krystallisation wird dann das Mangansulfat gewonnen.

Chrom. Zur maassanalytischen Bestimmung des Chroms versetzt Sell (Chem. N. **54**, 229) die wässrige Chromoxydsalzlösung (z. B. Chromalaun) mit überschüssiger Kalilauge, welcher eine kleine Menge Wasserstoffsuperoxyd zugefügt wurde, in Folge dessen das Chromoxyd in Chromsäure übergeführt wird. In der entstandenen alkalischen Chromatlösung bestimmt man das Chrom am besten nach der jodometrischen Methode. Thonerde und Zink behindern die Reaction nicht, Eisenoxyd wird vorher abfiltrirt, doch scheint die Oxydation des Chroms neben Eisen nicht vollständig zu sein. Zur qualitativen Analyse lässt sich die Reaction gleichfalls mit Vorteil, nämlich zur Trennung der durch Ammoniak fällbaren Körper der Gruppe III und IV verwenden.

Zur Darstellung von Chrom und Chromlegirungen erhitzt man nach Rocff (D. P. 43213) ein inniges Gemenge von neutralem Alkalichromat mit Kieselerde und Kohle auf lebhafte Rotglut. Es bildet sich Alkalisilicat und Chromsäure, welche letztere von der Kohle sofort zu Metall reducirt wird. Das schwammige Chrommetall wird von dem beigemischten Alkalisilicat durch Auslaugen mit Wasser befreit, es enthält noch etwas Kohlenstoff und Silicium. Wenn man dem erwähnten Gemenge ein anderes Metalloxyd oder Erz zusetzt, so erhält man Chromlegirungen. Die Kieselerde kann durch saure Silicate, Borsäure oder saure Borate ersetzt werden. Wenn mehr Kieselsäure vorhanden ist, als zur Bildung von K^2SiO^3 erforderlich ist, so bildet sich Chromsilicium. Bei Anwendung chromsaurer Erdalkalien statt alkalischer Chromate muss die Temperatur bedeutend erhöht werden.

Ulrich Sachse.

X. Antimon, Arsen, Quecksilber, Platin und Iridium.

Antimon. Die Antimonerzeugung Italiens ist nach Ernst (Oe. Z. **35**, 485) erheblich zurückgegangen. Die im Jahre 1880 in Ponte a Rosaio bei Siena angelegte Hütte, die bedeutendste Antimonhütte Italiens, hat ihren Betrieb wieder einstellen müssen.

Die elektrolytische Gewinnung des Antimons erfolgt nach Borchers (Chem. Z. 1887, 1021) am besten aus einer Lösung von 3·4 kg Sb^2S^3 und 7·2 kg $Na^2S\,9H^2O$ entsprechend der Formel $Sb^2S^3\,3Na^2S$ unter Zusatz von 2—3 Proc. Chlornatrium. Erhalten wurden 2·435 kg Antimon. Der Vorgang an der Kathode scheint entsprechend der Formel: $Sb^2S^3 \cdot 3Na^2S + 3H^2 =$

$Sb^2 + 6NaHS$, an der Anode nach: $6NaHS + 3O = 3H^2O + 3Na^2S^2$ vor sich zu gehen. Am besten verarbeitet sich Grauspiessglanz nach dieser Methode. Die Bestimmung des Antimons im Hartblei lässt sich nach Founce (J. anal. Chem. 1887, 121) durch die Feststellung des spec. Gew. bei 15° nach einer von ihm aufgestellten empirischen Tabelle leicht ausführen.

Zur Trennung von Antimon und Zinn versetzt Giraud (Bull. soc. ch. **46**, 504) die saure Chlorid-Lösung mit chlorsaurem Kali, kocht, um das überschüssige Chlor auszutreiben, versetzt mit gleichem Vol. Salzsäure, dann mit überschüssigem Jodkalium. Das freie Jod wird mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und mit Natriumthiosulfat titrirt; 2 At J entsprechen 1 At Sb.

Lewis (D. P. 40624) stellt durch Verbrennen und Sublimiren schwefel- und arsenhaltiger Antimon-, Blei- und Zinkerze eine aus den Oxyden der genannten Metalle bestehende Farbe her.

Arsen. Um bei der Bestimmung des Arsens nach Bunsen als Pentasulfid das letztere schnell zu fällen, erhitzt Mac Cay (Am. Ch. J. **9**, 174) die stark salzsaure, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit in verschlossener Flasche 1 Stunde lang im Wasserbade.

Geuther (Ann. **240**, 208) veröffentlicht eine längere Untersuchung über das Arsen. Hiernach beruht die Veränderung, welche das krystallisirte Arsen an der Luft erleidet, auf einer Bildung von arseniger Säure und nicht auf der Bildung eines Suboxydes, wie man bisher nach Berzelius annahm. — Die Annahme Nilssons (Ber. **4**, 989), dass das Realgar, nicht, wie Berzelius meinte, ein selbstständiges saures Sulfid ist, welches wie das Tri- und Pentasulfid mit Metallsulfiden zusammen Salze bildet, fand auch Geuther bestätigt; es gehört somit zur Klasse der Subsulfide und zerfällt unter dem Einfluss von Sulfobasen in Arsen und Salze des Arsentri- und Pentasulfids. Bei Einwirkung von Natronlauge ist die Zersetzung eine analoge unter Bildung sulfarsensauren Natriums von der Zusammensetzung $As^2O^2S^3, 3Na^2O + 24H^2O$.

Quecksilber. Die Bestimmung des Quecksilbers in gediegenen oder künstlichen Amalgamen geschieht nach Min. and. scient. Press. 1886, 313, am besten durch Destillation einer gussstählernen Retorte, deren Vorlage in ein mit Wasser gefülltes Gefäss taucht, auf dessen Boden sich das verdichtete Quecksilber ansammelt, so dass man es nach beendeter Operation sammeln, abtrocknen und wägen kann. Die Bestimmung des Quecksilbers durch den Glühverlust erscheint nur beim Probiren reiner Gold- oder Silberamalgame angebracht, da bei andern Metallen, sofern man zu grosse Hitze anwendet, was immerhin bei Verwendung der Lötrohrflamme leicht geschehen kann, ein Verlust durch Verflüchtigung von Blei, Zink, selbst Silber nicht ausgeschlossen ist. Spritzt und schäumt das Amalgam beim Destilliren, wodurch ebenfalls Verluste entstehen können, so verreibt man eine gewogene (etwa die gleiche) Menge Quecksilber mit der Probesubstanz im Mörser, wodurch das Amalgam in einen breiigen Zustand übergeht und das Quecksilber ohne Gefahr eines Verlustes durch Spritzen verdampft. (Bg. u. H. Z. **46**, 153).

Ueber den jetzigen Zustand des Quecksilber-Bergwerks- und Hütten-

betriebes zu Almaden in Spanien berichtet Kuss, (Bg. u. H. Z **46,** 380). Zum Abbau gelangen drei fast saigere, nahe bei einander belegene Lagerstätten; das Nebengestein bilden silurische Schiefer und Quarzite und die Gangausfüllung mit Zinnober imprägnirter Quarzit. Der Erzreichtum nimmt mit der Teufe sichtbar zu. Der Grubenbetrieb auf den tiefsten Sohlen ist ein verbesserter. Charakteristisch für Almaden bleibt die Mauerung, die aber nicht so teuer ist, wie früher angenommen wurde; von den ca. 60 Frcs. für die Tonne Erz betragenden Gewinnungskosten fallen nur 5 Frcs. auf die Mauerung und über 5 Frcs. auf die Zimmerung; die Ungesundheit der Grube verteuert die Erze am meisten. Die Erze werden classificirt und mit der Hand geschieden; die groben Stücke, auch ein Teil Kleinerz gelangen zu den Destilliröfen, das meiste Kleinerz aber wird seit 1885 in zwei Livermore-Oefen verarbeitet. Bei den bekannten Aludel-Destilliröfen verwendet man jetzt Kohlen statt Holz, während die Idriaöfen noch Holz verwenden. Das nicht briquettirte Korn- und Kleinerz wird in zwei continuirlichen Livermore-Oefen verarbeitet. Diese sind Flammöfen mit geneigter und sehr langer Sohle, die in eine Reihe unabhängiger und paralleler Rinnen zerfällt, in denen das Erz im Contact mit der aufsteigenden Flamme herabrutscht. Die Condensatoren beider Oefen sind verschieden. Die 20 Ziegelkammern des Kornerzofens communiciren miteinander abwechselnd oben und unten, vor und hinter den gemeinsamen Wänden und verlängern so den Gas- und Dampfübergang; der Kleinerzofen besitzt nur 18 Kammern mit gleichförmigen Mittelöffnungen, die abwechselnd oben und unten in den Wänden liegen. Am Kleinerzofen sind die Wände von je 3 Kammern hohl und durch Wasser gekühlt. Eine verarbeitete Tonne Erz kostet 3·79 Frcs. im Kornerzofen und 6·37 Frcs. im Kleinerzofen. Die Weltproduction betrug 1885 3292 t oder 95400 Flaschen Quecksilber, der Durchschnittspreis 1886 in London 7·5 Pfd. Sterl. pr. Flasche.

Nach Spirek (Oe. Z. **35,** 266), besteht der von Cermak construirte, in Idria zuerst 1882 aufgestellte elliptische cementirte Condensator für Queksilberdämpfe aus einer Reihe von aussen mit Wasser gekühlten Doppelröhren, welche unten durch ein gemeinschaftliches Zwillingsrohr in Verbindung stehen; das letztere besitzt einen trichterförmigen Ablassstutzen mit Wasserverschluss. Die Quecksilberdämpfe treten in das erste Rohr oben ein, sinken in demselben in das Zwillingsrohr herab und steigen von hier, durch den Wasserverschluss am Entweichen gehindert, im zweiten Doppelrohr in die Höhe. Aus diesem treten sie in das nächste Doppelrohr-Element, welches mit seinem Zwillingsrohr in den gleichen Wasserverschluss eintaucht u. s. f. und schliesslich in die Flugstaubkammer. Das condensirte Quecksilber, Kohlenschlacken, Wasser etc., die sogenannte „Stupp", rutscht in den Doppelrohren und Zwillingsrohren herab in den gemeinschaftlichen Wasserverschluss und wird von dort nach Bedarf entfernt. In diesen Condensatoren, deren in Idria 22 bis jetzt aufgestellt sind, gewinnt man schon 90 Proc. Quecksilber und die übrigen 10 Proc. Quecksilber

dann in den folgenden gemauerten Flugstaubkammern. Die inneren Flächen der gusseisernen Condensationsrohre sind cementirt, bezw. betonirt, um dieselben gegen Corrosion durch saures Wasser zu schützen.

Platin. Warren fand im Platin 0·2—0·1 Proc. Thallium, aus dem Platinerze herrührend und zwar im Draht mehr als im Blech. 0·5 Proc. Thallium machen das Platin spröde und zur Drahtfabrikation unbrauchbar und selbst 0·1 Proc. beeinträchtigt Festigkeit und Haltbarkeit. Bei 2 Proc. Thalliumgehalt schmilzt das Platin leicht bei Rotglühhitze. (Bg. u. H. Z. **46**, 297).

Platinüberzüge. Die Bright platinum plating Company (D. P. 42418) benutzt zur Erzeugung blanker Platinüberzüge, welche einer weiteren Politur nicht bedürfen, ein Bad aus einer wässerigen Lösung von etwa 28 g Platinchlorid, 560 g Natriumphosphat, 112 g Ammoniumphosphat, 28 g Chlornatrium und 9—12 g Borax. Die Ergänzung des Bades wird durch einen Zusatz von Platin- und Kochsalzlösung bewirkt. Die Dauer der Einwirkung des Bades hängt von der Temperatur desselben, der Entfernung zwischen der Anode und Kathode des Apparates, der Natur des zur Anwendung kommenden Stromes und der Stärke des herzustellenden Ueberzuges ab. Sollen Körper platinirt werden, auf deren Flächen das Platin nicht direct haftet, so müssen die Flächen erst mit einem Körper überzogen werden, der Platinirung gut aufnehmen kann.

Iridium. Nach Martin (Bg. u. H. Z. **46**, 255) werden die in manchem Golde, selten im Silber vorkommenden Körnchen von Osmirid, Platinirid und anderen Metallen der Platingruppe in münzlicher Hinsicht gewöhnlich mit dem Namen Iridium bezeichnet. Gold aus Californien, aus Central- und Süd-Amerika enthält diese Substanz in nicht unbeträchtlichen Mengen. Ihre Anwesenheit führt zu grossen Uebelständen; in's Feingold gelangt, behindert es dessen Politurfähigkeit. Durch Schmelzen und Stehenlassen sucht man das iridiumhaltige Metall von dem reinen Metall zu trennen. Früher wurde das gewonnene Iridium direct an die Goldfedernfabrikanten verkauft, doch bringt man es jetzt schon direct auf den Markt. Ulrich Sachse.

Statistik.

1. Production an Erzen im Deutschen Reich im Jahre 1886.

Erz bezw. Metall	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		
1. Quecksilbererze	—	—	—	—
2. Zinnerze	2	1	131·480	166 650
Im Jahre 1885	3	1	196·203	189 679
3. Kobalt-, Nickel und Wismuterze.				
I. Sachsen	9	2	310·667	477 883
II. Uebrige Deutsche Staaten . . .	—	6	33·820	7 658
Zusammen Deutsches Reich . . .	9	8	344·487	485 541
Im Jahre 1885	8	6	617·296	536 369

Erz bezw. Metall.	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		
4. Antimon- und Manganerze.				
1. Preussen.				
Prov. Hessen-Nassau	14	9	20 726·769	651 927
„ Rheinland	2	1	4 276·100	79 651
Uebriges Preussen	5	—	42·627	6 195
Zusammen Königreich Preussen . .	21	10	25 045·496	737 773
II. Bayern	4	—	424·747	2 907
III. Sachsen	2	—	356·000	6 620
IV. Sachsen-Coburg-Gotha	32	—	1 110·575	60 813
V. Uebrige Deutsche Staaten . . .	8	1	114·839	7 939
Zusammen Deutsches Reich . . .	67	11	27 051·657	816 052
Im Jahre 1885	69	8	16 633·042	420 602
5. Arsenikerze.				
I. Preussen	3	—	670·000	44 940
II. Sachsen	2	1	469·810	21 111
Zusammen Deutsches Reich . . .	5	1	1 139·810	66 051
Im Jahre 1885	5	4	1 824·076	115 984
6. Uran- und Wolframerze	1	3	47·614	88 009
Im Jahre 1885	1	2	30·722	39 509
2. Hüttenproduction im Deutschen Reich im Jahre 1886.				
1. Quecksilber (reines)	—	—	—	—
2. Nickel und nickelhaltige Nebenproducte, Blaufarbwerkproducte, Wismuth (Metall) und Uranpräparate .	5	4	600·151	3 491 403
Im Jahre 1885	6	4	567·155	3 212 140
			Kilogramm	
3. Cadmium (Kaufwaare)	—	9	4 964·000	36 935
Im Jahre 1885	—	10	3 267·000	25 575
			Tonnen zu 1000 kg	
4. Zinn (Handelswaare)	3	—	79·049	171 509
Im Jahre 1885	4	1	107·262[1]	194 725
Zinnsalz (Chlorzinn)	—	3	295·249	469 979
Im Jahre 1885	1	2	131·138	223 452
5. Antimon u. Mangan, (Antimon-, Zinn- und Bleilegirungen, Mangankupfer, Manganmetall und Manganbronce)	1	1	126·084	80 905
Im Jahre 1885	2	1	155·703	105 531
6. Arsenikalien.				
I. Preussen	3	1	446·073	84 409
II. Sachsen	—	2	1 125·254	342 815
Zusammen Deutsches Reich . . .	3	3	1 571·327	427 224
Im Jahre 1885	3	3	1 823·643	466 109

[1]) Darunter 2·524 t Phosphorzinn im Werte von 7 575 ℳ.

XI. Chlor, Salzsäure.

Hasenclever bespricht im Chem. Ind. 1887, S. 246 die elektrolytischen Bleichverfahren und sieht besonders in dem Verfahren von Hermite[1]), das von Cross und Bevan eingehend behandelt worden ist (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 170, 246), keine Gefahr für die Chlorkalkfabrikanten. Das Verfahren besteht in der Elektrolyse der Lösungen der Alkali- und Erdalkalichloride, vorzugsweise des Chlormagnesiums. Die elektrolysirte Lösung gelangt in den Behälter, wo die zu bleichenden Stoffe sich befinden, geht von da in den Elektrolyseur zurück, wo sie durch den Strom von neuem wirksam wird, und so fort. Bei dieser Elektrolyse des Chlormagnesiums bilden sich verschiedene bleichend wirkende Stoffe, deren wichtigster Magnesiumhypochlorit ist. Nach Cross und Bevan, ist die Bleichkraft dieser Lösung bedeutend grösser als die einer Chlorkalklösung, die bei der Titrirung mit arseniger Säure die gleiche Menge disponiblen Sauerstoff giebt. Die oxydirende Wirkung ist sogar grösser als die aus der Elektricitätsmenge berechnete. Hurter (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 337) hat bereits nachgewiesen, dass letzteres unrichtig, ja unmöglich ist und das Faraday'sche Gesetz noch zu recht besteht. Die Menge activen Chlors geht nicht nur nicht über das theoretische Maximum hinaus, sondern erreicht kaum 13 bis 20 Proc. derselben. Der elektrische Strom wirkt nicht allein auf das Chlormagnesium, sondern auch auf die schon gebildeten Oxydationsproducte, auf das Hypochlorit und Chlorat. Während der Operation entwickelt sich Sauerstoff. Der Strom, der hierzu erforderlich ist, kann kein Chlor erzeugen. Die Behauptung von Cross und Bevan, dass auch Wasserstoffsuperoxyd entstehe, ist ganz grundlos, denn dieser Körper kann nicht in Gegenwart von Hypochlorit bestehen. Hurter berechnet, dass der Kostenaufwand bei dem Hermite'schen Verfahren mindestens das 10fache der Angabe von Cross und Bevan ausmacht.

Jurisch findet aus Versuchen, die er zur Darstellung von Chlor durch Elektrolyse von Chlorcalciumlösung angestellt hat, dass zur Herstellung von 1 kg Chlorkalk ein Aufwand von 18·3 kg Kohle erforderlich ist. Da man im Weldon-Process nur 1 kg, im Hurter-Deacon-Verfahren gar nur 0·5 kg Kohle pro 1 kg Chlorkalk verbraucht, so ist das Hermite'sche elektrolytische Verfahren, so lange es sich dabei um Dampfmaschinenbetrieb handelt, völlig aussichtslos (Chem. Ind. 1888, 100).

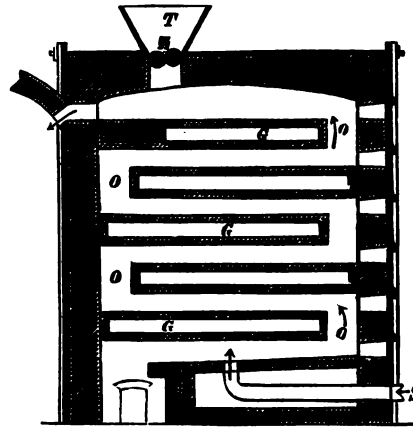
G. Lunge und Schoch weisen nach, dass die Zusammensetzung des Chlorkalks nicht die von Stahlschmidt bezw. Dreyfus behauptete $2\,Ca\begin{smallmatrix}OH\\OCl\end{smallmatrix} + CaCl^2$ ist, sondern der Formel $Ca\begin{smallmatrix}Cl\\OCl\end{smallmatrix}$ entspricht (Ber. 1887, 1474). Eine gleichmässige Spaltung des sogen. nutzbaren Kalks im Chlorkalk in eine lösliche und unlösliche Hälfte findet nicht statt. — Nach Kolb,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 467; 8, 430.

welcher das Ammoniak als Antichlor eingeführt hat, ist die Reactionsgleichung für dasselbe $2\,NH^3 + 3\,Ca\,O\,Cl^2 = 3\,Ca\,Cl^2 + 3\,H^2O + N^2$. Die Reaction findet nach L. und Sch. in dieser Weise nur beim Erwärmen von Chlorkalk mit Ammoniaklösung statt. Durch einen starken (30fachen) Ueberschuss an Ammoniak über die theoretische Menge geht die Zersetzung in der Kälte rascher vor sich, als bei geringeren Mengen, ist aber auch nicht ganz vollständig.

Chr. Heinzerling und J. Schmid in Zürich haben einen Ofen zur Zersetzung von Magnesiumchlorid in Salzsäure resp. Chlor und Magnesia angegeben. (D. P. 41996). Der Process der Salzsäuregewinnung aus Chlormagnesium zerfällt in zwei Phasen, in eine erste, bei welcher unter Entweichen eines stark mit Wasserdämpfen verdünnten Salzsäuregases Magnesiumoxychlorid gebildet wird, und in eine zweite, in welcher die Salzsäure systematisch angereichert und das Magnesiumoxychlorid vollständig zerlegt wird. Fünf- bis sechsfach gewässertes Magnesiumchlorid wird in einem liegenden Cylinderofen mit Rührwerk durch indirecte Feuerung so lange erhitzt, als noch Salzsäure und Wasserdampf entweichen. Das resultirende feste Magnesiumoxychlorid wird alsdann noch heiss durch Aufgabetrichter *T* mit Speisewalzen *Z* auf der obersten Etage des Etagenmuffelofens ausgebreitet. Jede Etage *G* wird von innen durch die von unten herauf strömenden Generatorgase zum Glühen erhitzt, infolge dessen die untersten Etagen die grösste Glut erhalten. Das Magnesiumoxychlorid wird nach bestimmten Zeitintervallen mit Krücken von einer Etage durch die bald hinten, bald vorn liegenden Unterbrechungen *O* auf die nächst darunterliegende Etage geschafft. Die bei der ersten Zersetzung bezw. Entwässerung des Magnesiumchlorids entweichenden Producte, Salzsäuregas und Wasserdampf, streichen nun in umgekehrter Richtung, nachdem sie in der Röhre *S* überhitzt worden sind, von unten nach oben über das glühende Magnesiumoxychlorid weg, wodurch dasselbe successive in Magnesia und Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird, welch letztere nun ihrerseits die anfangs verdünnte Salzsäure systematisch anreichert. Durch dieses eigentümliche Gegenstromprincip wird es ermöglicht, mit wenig mehr als dem im sechsfach gewässerten Chlormagnesium enthaltenen Wasser, das Chlormagnesium in Magnesia und concentrirte rauchfreie Salzsäure zu spalten.

Fig. 45.



J. Hargreaves und T. Robinson in Widnes gewinnen Chlor und Salzsäure zur Chlorkalkbereitung auf folgende Weise (Engl. P. 5673 v. 27. Apr. 1886): Chlorwasserstoffgas wird warm mit einer geringen Menge Kupferchloriddampf vermischt und durch den Zersetzungsapparat einer Deacon-Einrichtung geführt. Auf diese Weise wird die Zersetzung beschleunigt. Das Chlor kommt in eine Chlorkalkkammer von besonderer Einrichtung. Da das Chlor mit einer grossen Menge inerter Gase vermischt ist, so ist die Absorptionskammer mit einer Anzahl von Horden versehen, unter welchen am Boden das verdünnte Chlor eintritt, während ein chlorreiches Gas, welches in gleich zu erwähnender Weise erhalten wird, an einem höheren Punkte eingeführt wird. Das auf den oberen Horden gebildete schwache Chlorkalkpulver wird beständig gerührt und dem starken Chlorgas ausgesetzt. Der hochgradige Chlorkalk wird dann durch Schaber in einen luftdichten Raum geschafft und aus diesem auf mechanische Weise in Fässer, wo derselbe automatisch zusammengepresst wird. Das reinere Chlorgas wird dadurch hergestellt, dass ein Teil des verdünnten Chlors in Kalkmilch geleitet und die entstandene Calciumhypochloritlösung in steinernen Destillationsgefässen mit Salzsäure zersetzt wird. Kupferchlorid, welches sich aus dem Zersetzer verflüchtigt hat, wird mit der Salzsäure in dem nassen Reiniger zurückgehalten und kann aus der in den Destillationsgefässen gebrauchten Lösung wieder gewonnen werden.

Franz Kontber in Berlin stellt Magnesia und hochprocentige Chlorwasserstoffsäure oder Chlor aus Magnesiumchlorid bezw. Magnesiumoxychlorid unter Zusatz von Chlorcalcium her (D. P. 41351). Man mischt Magnesiumchlorid mit mindestens einem Aequivalent Chlorcalcium, also 95 Tle. $MgCl^2 + aq$ mit mindestens 111 Tln. $CaCl^2 + aq$ (die Menge des Wassers richtet sich nach der zu erreichenden Stärke der Salzsäure) und erhitzt das Gemisch bis zum Schmelzen. Das das Chlorcalcium noch bei sehr hoher Temperatur Wasser bindet, so kann das letztere in überhitztem Zustande entweichen und die letzten Reste des noch unzersetzten Magnesiumchlorids zersetzen. Es entsteht Magnesia und Salzsäure. Diese wird aufgefangen und condensirt, jene wird aus der Schmelze durch Auslaugung des Chlorcalciums gewonnen. Die Chlorcalciumlauge wird unter Benutzung der vorhandenen Wärmequellen concentrirt und dann zur Zersetzung neuer Mengen Magnesiumchlorids immer wieder verwendet. Hat man nur das Krystallwasser des Magnesiumchlorids, so erhält man 40procentige Salzsäure. Man kann auch das Magnesiumchlorid durch Glühen erst in Magnesiumoxychlorid verwandeln. Setzt man in beiden Fällen Manganoxyde zu, so wird Chlor erzeugt. Die zurückbleibende Schmelze wird an der Luft geglüht und dann mit so viel Salzsäure versetzt, dass die Magnesia neutralisirt wird, oder man trennt die Chlorcalciumlauge von dem Manganoxyd und der Magnesia und trennt letztere als doppeltkohlensaures Salz von den Manganoxyden. Diese werden dann von neuem dem Chlorcalcium-Chlormagnesium-Gemisch hinzugefügt.

L. Mond in Northwich hat mehrere Patente auf die Gewinnung von Ammoniak und Salzsäure aus Salmiak genommen (Engl. P. 65, 66, 1048 und 1049 v. Jahre 1886; D. P. 40685 u. 40686). Nach diesem Verfahren sollen die bei hinreichend hoher Temperatur (mindestens 350°) in Salzsäure und Ammoniak dissociirten Dämpfe von Chlorammonium in möglichst innige Berührung mit einer Substanz kommen, welche das Ammoniak unverändert lässt, die Salzsäure aber bindet und bei darauf folgender Behandlung bei geeigneter Temperatur mit Luft bezw. Sauerstoff Chlor, bei Behandlung mit Wasserdampf aber Salzsäure entwickelt, unter Rückbildung in den ursprünglichen Zustand. Solche active Substanzen sind die Oxyde von Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Aluminium, Kupfer und Magnesium, auch Gemische dieser Oxyde unter einander oder mit inerten Körpern. Bei der Anwendung von Eisen und Mangan geben die entstandenen Chloride bei der Behandlung mit Luft Chlor und eine höhere Oxydationsstufe des Metalls, welche Ammoniak zersetzen würde, so dass man diese behufs Wiederverwendung zuvor durch Ueberleiten eines reducirend wirkenden Gasstromes (z. B. Wassergas oder Generatorgas) wieder reduciren muss.

In einem direct durch Feuer oder mittelst Generatorgase zu heizenden Ofen werden unter einem Winkel von 25 bis 30° geneigt gusseiserne, im Innern mit dünnen, feuerfesten und der Einwirkung von Chlor und Salzsäure widerstehenden Platten ausgefütterte oder mit dergleichen Email überzogene Retorten von ovalem Querschnitt so eingemauert, dass sie an beiden Enden aus dem Ofen vortreten. Sie sind an diesen Enden verschliessbar durch Deckel und mit Rohransätzen zur Zu- und Abfuhr der zum Process benötigten und sich durch den Process bildenden Dämpfe bezw. Gase versehen. Die Retorten werden bis zur Hälfte mit Nickeloxydul oder einer anderen activen Substanz gefüllt. Um eine möglichst grosse Berührungsfläche und leichte Communication für die Dämpfe bezw. Gase zu schaffen, bringt man die active Substanz in die Form von Kugeln oder Brocken, indem man sie mit Thon zu einer formbaren Masse anmacht. Man kann auch Oxyd mit einer Lösung des Chlorids in eine formbare Masse umwandeln, aus dieser Kugeln herstellen und diese erhitzen. Oder man erhitzt Bimstein mit der Lösung des Chlorids im Luftstrom. Nach der Füllung mit dem vorbereiteten Oxyd werden die Retorten bis gegen 350° C. erhitzt. Dann füllt man den leergebliebenen Teil der Retorten mit Salmiak, setzt den Deckel auf und dichtet denselben ab. Man erhält nun die Temperatur der Retorten so lange auf 350 bis 400° C., bis aller Salmiak verflüchtigt ist. Das Chlor wird vom Metall der activen Substanz gebunden, und das freigewordene Ammoniak entweicht durch den Rohrstutzen am tiefer liegenden Ende der Retorte. Man fängt dasselbe unter Wasser oder Salzsoole auf. Entweichen unter dem Einfluss der blossen Retortenwärme keine Ammoniakdämpfe mehr, so leitet man ein inertes Gas durch die Retorte und verdrängt das verbliebene Ammoniak. Nach dem Austreiben des Ammoniaks steigert man die Retortentemperatur je nach der gewählten

activen Substanz auf 500 bis 600° C. und leitet wiederum durch den Stutzen am vorderen Ende langsam Luft hindurch. Hierbei zersetzt sich nun das im ersten Stadium des Verfahrens gebildete Chlorid in solcher Weise, dass sich dasselbe unter Abgabe des Chlors in das ursprüngliche Oxyd zurückverwandelt. Das freigewordene Chlor zieht mit der nicht verbrauchten Luft durch einen Rohrstutzen am anderen Ende der Retorte ab. Will man dasselbe zur Fabrikation von Chlorkalk benutzen, so leitet man das Gemisch von Luft und Chlor in eine Deacon'sche Chlorkalkkammer, über Kalkhydrat; will man dagegen chlorsaure Salze darstellen, so führt man den Gasstrom in bekannter Weise durch Kalkmilch. Hat die Chlorentwickelung aufgehört, so lässt man die Retorten bis gegen 400° C. abkühlen, nimmt dann die Deckel auf den oberen Enden ab, füllt von neuem mit Salmiak auf und wiederholt den obigen Arbeitsgang. Um jede Bildung von Salzsäure zu verhindern, ist die Luft so trocken als möglich anzuwenden. Man trocknet sie in bekannter Weise mittelst Schwefelsäure oder Chlorcalcium und erhitzt sie darauf in einem Lufterhitzungsapparate auf 400 bis 500° C. Bei richtiger Führung des Processes enthält der aus der Retorte abziehende Gasstrom 5 bis 7 Volumprocente gasförmiges Chlor. Zur Darstellung von Salzsäure leitet man heissen Wasserdampf über die im ersten Stadium des Verfahrens gebildeten Chloride. Bildet das erhaltene Chlorid eine poröse Masse, so muss man die Austreibung des Ammoniaks neben der Verdrängung durch indifferentes Gas, durch Erzeugung eines Vacuums in der Retorte mittelst Luftpumpe oder auf anderem bekannten Wege unterstützen, indem man zunächst absaugt, dann indifferentes Gas einströmen lässt, wieder absaugt u. s. w., bis alles Ammoniak entfernt ist.

Anstatt die Salmiakdämpfe über die Metalloxyde zu leiten, sollen nach D. P. 40686 die gesättigten Salze der mehrbasischen Säuren: Kieselsäure, Borsäure und Phosphorsäure mit den Oxyden des Nickels, Kobalts, Eisens, Mangans, Aluminiums, Kupfer oder Magnesiums in gleicher Weise wie dort angegeben, verwendet werden. Es bilden sich unter Bindung des Chlors neben den sauren Salzen die entsprechenden Metallchloride, während das Ammoniak entweicht. Beim Ueberleiten der Luft oder Wasserdampf über die Reactionsmasse werden sodann unter Austreibung des Chlors bezw. von Salzsäure die neutralen Salze zurückgebildet. Die Temperatur kann bei diesen Reactionen niedriger gehalten werden.

Max Sprenger in Berlin will die elektrolytische Zersetzung von gelösten oder feuerflüssigen Verbindungen des Chlors, Broms, Jods mit Metallen in geschlossenen Gefässen unter Anwendung von Vacuum oder niederem Drucke bewerkstelligen. Durch dies Mittel werden die frei werdenden Halogene bei ihrer Entstehung als Gas oder Dampf sofort entfernt, so dass sie sich mit den ausgeschiedenen Metallen nicht wieder verbinden können. (D. P. 39554.)

Einen zur Herstellung von Chlorkalk geeigneten continuirlichen Apparat (zum Mischen, Trocknen und Behandeln fester pulveriger, körniger

sowie teigiger Substanzen mit Gasen und Dämpfen) hat C. Langer in London angegeben (D. P. 39661). In dem mittelst Deckels *K* verschliessbaren Trog *A* sind neben einander liegend zwei oder mehr Schrauben *B* B^1 B^2 B^3 so angeordnet, dass die Windungen je zweier benachbarter derselben sich entgegengesetzt winden und zugleich die Windungen der einen möglichst tief in die Windungen der anderen eintreten, ohne jedoch Berührung stattfinden zu lassen. Diese Schrauben werden nach entgegengesetzten Richtungen hin in Drehung versetzt. Sie sind gewöhnlich zweigängig (Archimedes-Schrauben), können jedoch auch eingängig und namentlich bei grösseren Apparaten der höheren Festigkeit halber vier- und mehrgängig sein. Unterhalb jeder Schraube ist der Boden des Troges *A* (wie in Fig. 47) dem Durchmesser derselben entprechend ausgehöhlt, so dass ein Ansammeln und Liegenbleiben von Material ausgeschlossen bleibt. Das Material (Kalk) und Gas (Chlor) werden an entgegengesetzten Enden in den Apparat eingeführt. Die nicht absorbirten Gase verlassen den Apparat bei dem Eintritt der zu behandelnden Massen, aber getrennt von diesen, die fertigen Massen am entgegengesetzten Ende durch eine Schüttvorrichtung.

Fig. 46.

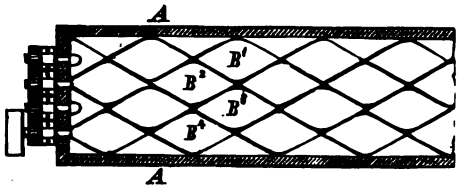
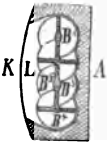


Fig. 47.

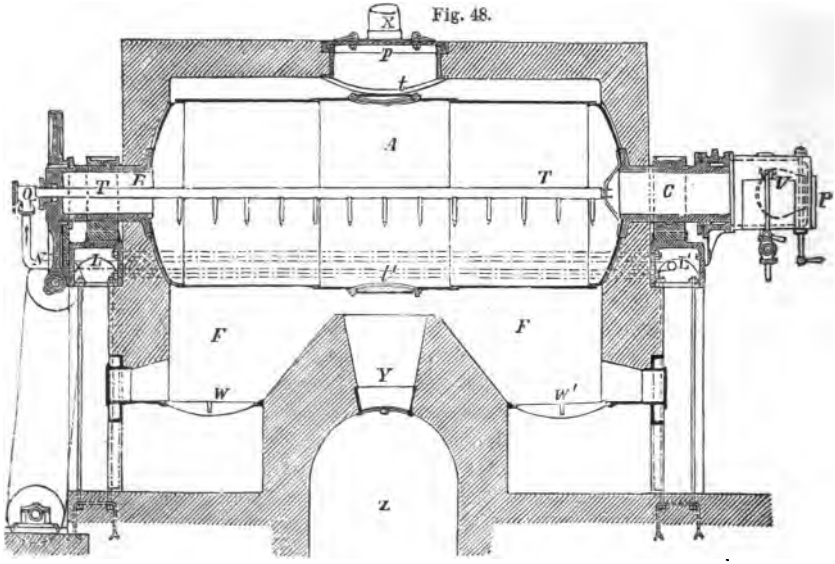


XII. Schwefel, Schwefelsäure.

Ch. Dubois in Marseille hat folgenden Apparat zur Gewinnung des in schwefelhaltigen Mineralien enthaltenen Schwefels und zur Sublimirung des Rohschwefels angegeben (D. P. 41718; Engl. P. 7129/1886, Fig. 48 folg. S.). Der in einem mit directer Feuerung *W* und W^1 versehenen Feuerraume *F* drehbar gelagerte Cylinder *A* wird durch die Oeffnungen *p* und *t* mit dem schwefelhaltigen Material beschickt, während durch das Dampfeinleitungsrohr *T* mit zugespitzten Verteilern überhitzter Dampf eingeleitet wird. Die Ueberhitzung des Dampfes findet in einem um den Cylinder *A* herumlaufenden, ebenfalls direct beheiztem Rohre *L* L^1 statt, welches in das Rohr *h* und dann bei *O* in das durch die hohle Achse *B* hindurchragende Dampfeinleitungsrohr *T* übergeht. Die schwefelhaltigen Gase entweichen durch die hohle Achse *C* und von dort entweder in gleicher Richtung weiter durch Leitung *P* oder, wenn diese durch Schieber *V* abgesperrt ist, durch ein Nebenrohr. Die Entleerung des abgetriebenen Materials findet durch Oeffnungen t^1 und Fülltrichter *Y* in den Abkühlraum *Z* statt. Die Feuergase entweichen durch Kamine *X*.

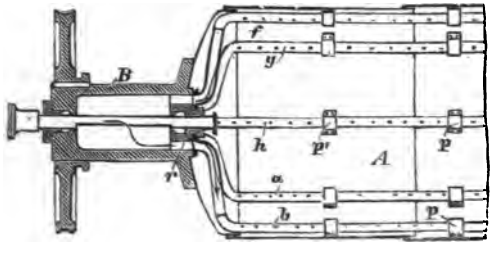
Die Dampfzuführung kann auch durch ein System von perforirten Rohren *a b . . . h* geschehen (Fig. 49), welche an die Wandungen von *A*

Fig. 48.



mittelst Laschen *p* angehängt sind. Der überhitzte Dampf tritt durch den auf der Unterseite des Rohres *T* befindlichen Schlitz aus und gelangt nur in drei der besonderen acht Kammern der hohlen Achse *B*, welche mit ihren unteren Oeffnungen gerade vor dem Schlitze des Rohres *T* stehen. Aus diesen drei Kammern tritt der Dampf durch Oeffnungen *r* einer besonderen Abschlussscheibe in die diesen Oeffnungen entsprechenden Rohre *a b . . h*. Auf diese Weise kann der Dampf nur immer durch drei bei der Drehung des Cylinders *A* gerade unten befindliche Rohre austreten, sodass das schwefelhaltige Material nur immer von unten durchströmt werden kann.

Fig. 49.



Um Schwefelwasserstoffgas von Arsenwasserstoff zu befreien, muss man dasselbe nach O. Jacobsen (Ber. 1887, 1999) über Jod leiten.

Zur Darstellung von Thiosulfaten empfehlen Donath u. Müller, durch Reduction von Gips hergestelltes Einfachschwefelcalcium in Wasser zu suspendiren, Braunsteinpulver hinzuzusetzen und kurze Zeit zu kochen. Es tritt dann wahrscheinlich folgende Reaction ein:

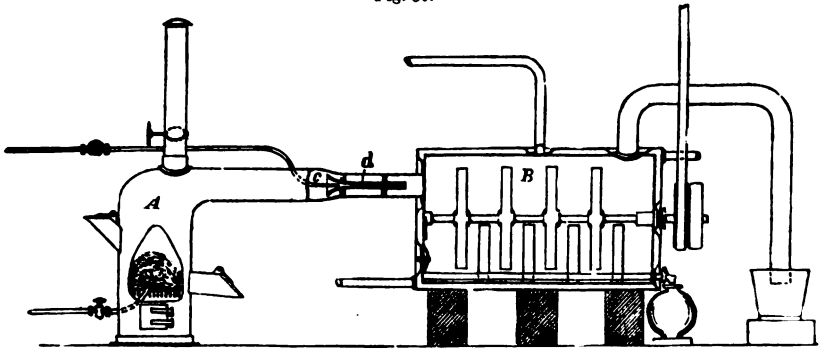
$$2\,CaS + 8\,MnO^2 + H^2O = CaS^2O^3 + Ca(OH)^2 + 4\,Mn^2O^3.$$

Schweflige Säure und Schwefelsäure sind nur in geringen Mengen nachweisbar. Versuche im grossen müssen lehren, ob, wie es den Anschein hat, das Verfahren von technischer Bedeutung ist (Ber. Chem. Ind. Oest. **9**, 129; Dingl. **267**, 143).

J. Clark hat die Verfahren zur Bestimmung des Arsens in Pyriten geprüft. Er empfiehlt das folgende: 3 g Kies werden mit 12 g Magnesia und Natronhydrat im offenen Tiegel erhitzt. Die Mischung wird dann mit Wasser ausgelaugt, und das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert. In der Regel wird alles Arsen gefällt. Sicherer aber ist es, die Lösung mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Der Niederschlag von Schwefelarsen wird dann ausgewaschen und in Ammoniak gelöst. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit etwas Schwefelsäure behandelt und das Arsen als arsensaures Ammon-Magnesium gefällt oder als arsensaures Silber und nach Volhard's maassanalytischem Verfahren aus dem Silbergehalte berechnet, oder das Silberarseniat wird der Cupellation unterworfen (Journ. Soc. chem. Ind. 1887, 352).

Nach dem D. P. 39914 von Brin's Oxygen Company in London wird Sauerstoff zur Abröstung von Kupfer- bezw. Eisenkies benutzt. Der in Brand gesetzte Kies wird in einem luftdicht verschlossenen Ofen *A* andauernd der Einwirkung eines Sauerstoffstrales ausgesetzt und die sich entwickelnde schweflige Säure durch einen mit Dampf gespeisten Ejector

Fig. 50.



c d abgesaugt und unter teilweiser Absorption durch den Dampf in eine Bleikammer *B* eingeblasen. In dieser wird sie unter gleichzeitiger Kühlung durch ein Rührwerk in innige Berührung mit in die Bleikammer einströmenden Stickstoffsauerstoffverbindungen bezw. mit einem Regen von Salpetersäure zusammengebracht. Das verbleibende Kupferoxydul oder Kupferoxyd wird in rotglühendem Zustande nochmals der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt und dann mittelst Kohlenoxyd zu metallischem Kupfer reducirt. Handelt es sich um die Verarbeitung von Eisenkies, so wird das nach dem angegebenen Verfahren gebildete Eisenoxyd oder Oxydul nach der Abscheidung des Schwefels im rotglühendem Zustande nochmals der Einwirkung

von Sauerstoff unterworfen, um solche Producte zu erzeugen, welche sich zur Herstellung von Farben, Polirrot u. s w. eignen.

Nach dem Engl. P. 16491 v. 16. Dec. 1886 von J. M. Walton in Glossop sollen Lösungen von schwefliger Säure und Sulfiten durch einen continuirlichen Process erzeugt werden. Der Apparat besteht aus einer Reihe gebrochener treppenförmig angeordneter Gefässe, so dass das Wasser oder die alkalische Lösung aus einem Gefäss in das andere fliesst entgegen dem unten eintretenden Strom von Schwefligsäuregas. Die Gefässe sind mit einander durch Röhren für die Flüssigkeit und ein anderes höher liegendes System von Röhren für den Gaslauf verbunden. Jedes Gefäss ist mit einem mechanischen Rührapparat ausgestattet.

Nach dem Verfahren von Parnell und Simpson (D. P. 33255)[1]) wird der Rückstand des Leblanc-Sodaprocesses mit Chlorammoniumlauge aus dem Ammoniak-Sodaprocesse erhitzt, wobei sich neben Chlorcalcium Schwefelammonium bildet, welches an Stelle von Ammoniak in dem Ammoniak-Sodaprocesse dient. Falls nun je nach Lage der Fabrik die Beschaffung von Leblanc-Sodarückständen unthunlich ist, wird nach dem D. P. 43907 statt derselben Calcium- oder Bariumsulfid angewandt.

Wenn man Schwefelwasserstoff verbrennt zur Gewinnung, sei es von Schwefel, sei es von schwefliger Säure von gleichmässigem Gehalt, so ist es sehr schwierig, die Ströme Verbrennungsluft und Schwefelwasserstoffgas, welche in die Brenner oder die Verbrennungskammer eintreten, richtig zu reguliren. Ueberschuss von Luft verursacht Verlust an Schwefel, Mangel an Luft lässt Schwefelwasserstoff unzersetzt fortgehen. Um nun den Zutritt von Luft und Gas in jedem gewünschten Verhältnis zu reguliren, die verbrauchte Menge Gas zu messen und die Gefahr einer durch Rückschlag der Flamme verursachten Explosion möglichst gering zu machen, werden nach Simpson und Parnell in Liverpool (Engl. P. 14711 v. 13. Nov. 1886.) zwei Gefässe benutzt, von welchen jedes mit einem Einlass- und Auslassventil versehen ist. Beide Gefässe werden zugleich gefüllt und entleert durch die Wirkung von Glockenexhaustoren oder ähnlichen Mitteln. Die Einlassventile der Gefässe sind beziehungsweise in Verbindung mit dem Schwefelwasserstoffbehälter und mit der Atmosphäre, die Auslassventile mit den Brennern oder mit dem Verbrennungsraume. Die mechanischen Vorrichtungen sind derart, dass beide Gefässe im Zusammenhang arbeiten und dass die Menge Luft oder das Gas, welches in einer bestimmten Zeit in das eine Gefäss eintritt und dasselbe verlässt, in bestimmtem Verhältnis steht zu der Menge Gas oder Luft, welche in derselben Zeit durch das andere Gefäss passirt.

J. B. Hannay in Loch Long leitet nach dem Engl. P. 12247 v. 5. Nov. 1886 schweflige Säure zusammen mit salpetriger Säure durch einen Condensationsturm, wo die Gase fein verteilt und höchst innig ge-

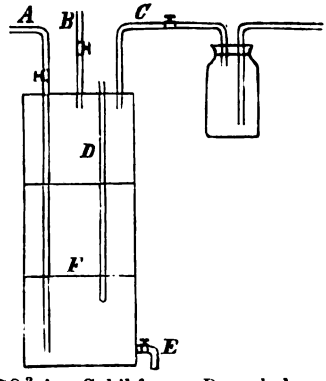
[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 117.

mischt werden, indem sie durchlöcherte Böden passiren, welche durch herabrieselndes Wasser beständig feucht erhalten werden. Die entstandene Schwefelsäure löst sich in dem Wasser. Dies wird wiederum benutzt, bis die Säure die erforderliche Stärke erlangt hat. Die abziehenden uncondensirten Gase enthalten Stickoxyd, welches in bekannter Weise wieder nutzbar gemacht wird.

J. Hargreaves und T. Robinson in Widnes geben im Engl. P. 5681 v. 27. April 1886 zahlreiche kleinere Neuerungen an Kiesöfen an.

Zur Bestimmung der Säuren in den Austrittsgasen der Bleikammern hat Younger folgenden Apparat angegeben (Journ. Soc. chem. Ind. 1887, 347). Der eiserne Aspirator besitzt die Füllröhre *A* und die Röhre *B* zum Entweichen der Luft, ferner die mit einer Waschflasche verbundene Röhre *C*, die Wasserstandsröhre *D* und den Ablauf *E*. Man bringt in das Gefäss 100 cbcm Aetznatronlösung, welche 0·617 grains (0·04 g) SO^3 entspricht, etwas Lakmuslösung und füllt dann mit Wasser völlig auf. Dann wird durch Oeffnen der Hähne *C* und *E* Gas durchgesaugt, bis Rotfärbung eintritt. Der Raum im Aspirator über der Linie *F* entspricht einem Kubikfuss. Wenn also bei diesem Niveau Rotfärbung eintritt, so enthält das Gas 0·617 grains SO^3 im Cubikfuss. Danach kann man leicht eine Scala anfertigen, welche für jeden Wasserstand im Aspirator den Säuregehalt des Gases angiebt.

Fig. 51.



Im Verfolg seiner Untersuchung über das Verhalten der salpetrigen zur schwefligen Säure[1]) giebt Raschig folgende Tabelle über die aus diesen Säuren in alkalischer Lösung darstellbaren Körper:

$N(SO^3K)^3$ Nitrilosulfonsaures Kalium			
$NH(SO^3K)^2$ Imidosulfonsaures Kalium	$HO{\cdot}N(SO^3K)^2$ Hydroxylamindisulfosaures Kalium		
$NH^2(SO^3K)$ Amidosulfonsaures Kalium	$HO{\cdot}NH(SO^3K)$ Hydroxylaminmonosulfos. Kalium	$(HO)^2NSO^3K$ Dihydroxylaminsulfos. Kalium	
NH^3 Ammoniak	$HO{\cdot}NH^2$ Hydroxylamin	$(HO)^2NH$ Dihydroxylamin	$(HO)^3N$ Salpetrige Säure

1 Mol. Kaliumnitrit liefert mit 1 Mol. Kaliumsulfit $(HO)^2NSO^3K$; dieses geht mit noch 1 Mol. Sulfit über in $HO{\cdot}N(SO^3K)^2$; aus diesem entsteht durch nochmalige Condensation mit 1 Mol. Sulfit $N(SO^3K)^3$. Analog liefert Hydroxyl-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 121.

amin mit schwefliger Säure Amidosulfonsäure $NH^2(SO^3H)$. Dies geschieht auch in saurer Lösung, indem also ein an Schwefel gebundenes Wasserstoffatom und eine an Stickstoff gebundene Hydroxylgruppe als Wasser austreten. In alkalischer Lösung ist das Kaliumsalz der Nitrilosulfosäure das Endproduct der Einwirkung der salpetrigen auf schweflige Säure. Diese geht in saurer Lösung in Imidosulfonsäure und letztere in Amidosulfonsäure als Endproduct über. Dies trägt zur Erklärung des Bleikammerprocesses bei. Derselbe zerfällt in drei Phasen. In der ersten tritt 1 Mol. salpetriger Säure mit 1 Mol. schwefliger Säure unter Wasseraustritt zu Dihydroxylaminsulfosäure zusammen; in der zweiten wird dies Zwischenproduct durch salpetrige Säure in Schwefelsäure und Stickoxyd zerlegt, in der dritten oxydirt sich das Stickoxyd wieder zu salpetriger Säure. Diese Annahme erklärt die Thatsache, dass der Kammerprocess am glattesten vor sich geht, wenn die Kammersäure das Vol.-Gew. 1·55 hat, d. h. der Zusammensetzung $H^2SO^4 + 3H^2O$ entspricht; denn diese Säure entsteht nach der Gleichung

$$2(HO)^3N + H^2SO^2OH = 2NO + H^2SO^4 + 2H^2O.$$

Ferner wird dadurch die Natur der Stickstoffverluste im Kammerprocess erklärt. Die Dihydroxylaminsulfosäure geht nur dann in Schwefelsäure und Stickoxyd über, wenn jedes Mol. mit 1 Mol. salpetriger Säure zusammentrifft. Ist dies nicht der Fall, so entstehen Schwefelsäure und Stickoxydul, oder bei Anwesenheit von SO^2 Hydroxylaminsulfosäure, event. sogar Nitrilosulfosäure und daraus schliesslich Amidosulfonsäure und Ammoniak. In der Praxis wird deshalb stets ein Ueberschuss an nitrosen Dämpfen in der Kammer erstrebt. Wenn dieser Ueberschuss nicht vorhanden ist, so wird Nitrilosulfonsäure und weiter Amidosulfonsäure und Ammoniak entstehen. In der That ist die Kammersäure stets ammoniakhaltig, wenn sie nicht salpetrige Säure gelöst enthält (Ann. **241**, 242; Ber. **20**, 582, 1158; Chem. Ind. 1887, 266).

Lunge hält diese Theorie für nicht zutreffend. Nach ihm beruht die Bildung der Schwefelsäure auf der Entstehung der Nitrosylschwefelsäure $SO^2\begin{matrix}OH\\ONO\end{matrix}$ aus Schwefeldioxyd, Sauerstoff und salpetriger Säure:

$$2SO^3 + N^2O^3 + O^2 + H^2O = 2SO^2(OH)ONO.$$

N^2O^3 existirt wahrscheinlich in Gasform in den Kammergasen und verursacht deren gelbrote Farbe. Im vorderen Teil der Kammer wird wol Nitrosylschwefelsäure durch die überschüssige schweflige Säure denitrirt:

$$2SO^2(OH)ONO + SO^2 + 2H^2O = 3H^2SO^4 + 2NO.$$

Das auf diese Weise entstandene Stickoxyd bildet mit Sauerstoff, schwefliger Säure und Wasser direct Nitrosylschwefelsäure.

Die Reduction von Stickoxyd zu Oxydul durch schweflige Säure, welche den „chemischen" Verlust an Salpetersäure in dem Kammerprocess bedingt, findet nur bei Gegenwart von Wasser oder einer verdünnteren Schwefelsäure statt, als sie in der Bleikammer vorkommt, was gegen Raschig's Theorie spricht. Nur wo localer Ueberschuss an Wasser ist, kann sich N^2O in der Kammer bilden. Dies ist nur selten der Fall und der chemische Verlust

an Salpeter daher äusserst gering. Stärkere Verluste bedingt die Bildung von Untersalpetersäure NO^2 aus N^2O^3 im letzten Teile der Kammer bei abnorm grosser Salpeterzufuhr. NO^2 bildet dann mit der Schwefelsäure gleiche Molecule Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure und geht zum Teil in den Gay-Lussac-Turm. Bei ungenügender Salpeterzufuhr, also Ueberschuss an SO^2 wird eine Denitrirung der Nitrosylschwefelsäure eintreten, wobei Salpetersäure entstehen kann, die infolge der herabgedrückten Temperatur unreducirt in der Bodensäure bleibt. Selbst bei grösstem Ueberschuss von Sauerstoff ist eine absolut vollständige Oxydation der Schwefligsäure nicht möglich, und man ist an der Grenze angelangt, wenn die Austrittsgase etwa noch 0·5 Proc. der ursprünglich vorhandenen schwefligen Säure enthalten.

Wir haben es hier mit einer jener umkehrbaren Reactionen zu thun, welche nie ausschliesslich in einem Sinne verlaufen. Bei Ueberschuss von Sauerstoff überwiegt das als Hauptreaction des ganzen Processes bezeichnete Zusammentreten von SO^2, N^2O^3 und O (resp. SO^2, NO und O) und von H^2O zu $SO^2(OH)ONO$, bei einem relativen Ueberschuss von Schwefligsäure dagegen überwiegt der Denitrirungsprocess, durch welchen die Kammerkrystalle wieder in H^2SO^4 und NO gespalten werden. Das Stickoxyd aber kann dann am Ende des Systems nicht weiter in Reaction treten und entweicht somit unbenutzt nach aussen.

Vielleicht lässt sich eine Verringerung von Zeit und Raum für die Schwefelsäurebildung erreichen durch Erfindung eines brauchbaren Systems für eine fortwährende und gründliche Mischung der Gase in der Kammer, oder durch Einführung von reinem Sauerstoff statt Luft. Leichter noch zu erfüllen wäre die Bedingung, einen häufigen Anprall der Gase an feste Flächen zu verursachen, wodurch die als Nebel in der Kammeratmosphäre schwebenden Teilchen viel schneller zu einer Flüssigkeit verdichtet zu Boden sinken würden; die schnellere Entfernung des Reactionsproductes könnte die Vereinigung der übrigen Agentien begünstigen, und auch die Mischung der Gase würde dadurch augenscheinlich befördert werden. Merkwürdige Erfolge sind, wie der Verf. schliesslich hervorhebt, in der Vereinigung von Nebeln zu flüssigen Niederschlägen durch elektrische Entladungen erreicht worden. (Ber. **21**, 67; Chem. Ind. 1888, 154).

Hänisch in Rosdzin (Oberschl.) und M. Schröder in Neumühl-Hamborn (Rheinland) haben im D. P. 42215 ein Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure-Anhydrid angegeben, bei welchem neben der Anwendung einer möglichst grossen Platincontactoberfläche die Berührungszeit noch dadurch verlängert wird, dass das Volumen des SO^2- und O-Gasgemisches während der Dauer des Ueberleitens über die Platinsubstanz durch Anwendung höherer Spannung wesentlich vermindert wird. Wendet man hierbei beispielsweise die dreifache atmosphärische Spannung an, so wird das Gas auf den dritten Teil seines ursprünglichen Volumens verdichtet und wird dementsprechend die dreifache Zeit in dem mit platinirter Substanz angefüllten Raum verweilen, als wenn es mit gewöhnlicher atmosphärischer

Spannung hindurchstreicht. Ausserdem geht auch der chemische Process an sich unter dem Einfluss der höheren Spannung besser vor sich, da die chemisch activen Gasmolecüle näher an einander liegen. Das zum Process erforderliche Gasgemisch kann in der richtigen Zusammensetzung durch Zersetzung von concentrirter Schwefelsäure oder Sulfaten in höherer Temperatur resultiren, oder die Mischung muss erst im richtigen Verhältnis (etwa 25 Proc. SO^2 und 75 Proc. Luft) hergestellt werden. Zu dem Zweck dient eine zweistiefelige combinirte Misch- und Druckpumpe, deren Cylinderdimensionen dem obigen Mischungsverhältnis beider Gase entsprechen.

Heinr. Bachm in Mannheim hat gefunden, dass die Hydrosulfate, namentlich die der Alkalien und des Ammoniaks, oder moleculare Mischungen neutraler Sulfate mit H^2SO^4 im luftverdünnten Raume bezw. im Vacuum bei verhältnismässig niedriger Temperatur unter Wasserabspaltung in die Pyrosulfate übergehen, ohne dass auch nur eine Spur SO^3 sich bildet. Bei diesen niedrigen Temperaturen ist man im Stande, in gusseisernen Gefässen zu arbeiten, ohne befürchten zu müssen, dass dieselben angegriffen würden, die Ausbeute ist die theoretische. Um Natriumpyrosulfat darzustellen, bringt man Natriumhydrosulfat oder die Hälfte Natriumsulfat und die entsprechende Menge 66er Schwefelsäure in mit Rührvorrichtung versehenen gusseisernen Retorten unter gleichzeitiger Evacuirung zunächst auf 260° C und dann unter Rühren 5—8 Stunden auf 300—320° C. Die Schmelze wird in Platten gegossen; sie besteht aus reinem Pyrosulfat. (D. P. 40696).

Statistik.

I. Im Jahre 1886 wurden im Deutschen Reich gewonnen:

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben: als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge in Tonnen zu 1000 kg	Wert in ℳ
1. Schwefel (rein in Stangen, Blöcken und Blüte).				
I. Preussen. Prov. Sachsen . .	1	1	573·517	86 760
„ Rheinland . .	—	2	1 421·710	147 754
Uebriges Preussen	1	3	1 372·804	149 432
Zusammen Königreich Preussen	2	6	3 368·031	383 946
II. Uebrige deutsche Staaten . . .	—	3	400 778	33 824
Zusammen Deutsches Reich . .	2	9	3 768·809	417 770
Im Jahre 1885	2	10	3 484·457	414 046
2. Schwefelkies.				
I. Preussen. Prov. Schlesien . .	4	7	6 196·000	63 913
„ Westfalen . .	6	2	95 787 000	711 348
Uebriges Preussen	1	10	2 491·343	26 385
Zusammen Königreich Preussen	11	19	104 474·343	801 646
II. Uebrige deutsche Staaten . . .	1	4	9 181·435	97 535
Zusammen Deutsches Reich . .	12	23	113 655·778	899 181
Im Jahre 1885	10	20	116 211·578	958 641

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben: als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge in Tonnen zu 1000 kg	Wert in ℳ
Sonstige Vitriol- und Alaunerze . .	5	1	2 523·230	7 505
Im Jahre 1885	7	—	7 206·900	19 557
3. Schwefelsäure und rauchendes Vitriolöl.				
a) Englische.				
I. Preussen.				
Prov. Brandenburg	2	—	11 380·449	410 572
„ Schlesien	7	—	31 987·573	1 536 006
„ Sachsen	5	1	35 035·113	1 189 994
„ Schleswig-Holstein . . .	3	—	4 770·953	181 792
„ Hannover	5	2	16 665·161	516 076
„ Westfalen	10	1	39 118·697	1 021 396
„ Hessen-Nassau	2	—	31 275·752	1 418 030
„ Rheinland	10	2	62 307·020	1 946 162
Uebriges Preussen	4	—	16 475·115	614 886
Zusammen Königreich Preussen	48	6	248 985·833	8 834 914
II. Bayern	4	—	8 026·000	340 550
III. Sachsen	—	2	13 130·415	443 849
IV. Hessen	2	—	19 159·622	526 385
V. Braunschweig	1	1	14 965·915	529 623
VI. Hamburg	4	—	16 393·470	801 774
VII. Elsass-Lothringen	2	—	12 859·000	537 614
VIII. Uebrige deutsche Staaten . .	2	—	15 761·041	470 240
Zusammen Deutsches Reich . .	63	9	349 281·296	12 484 949
Im Jahre 1885	57	15	334 675·981	13 199 733
b) Rauchendes Vitriolöl.				
Deutsches Reich	2	1	3 441·865	181 367
Im Jahre 1885	3	—	8 618·530	268 470
4. Vitriole.				
a) Eisenvitriol.				
I. Preussen	1	12	4 401·368	163 547
Prov. Sachsen	1	2	1 273·623	50 093
II. Uebrige deutsche Staaten . .	2	7	856·799	30 704
Zusammen Deutsches Reich . .	4	21	6 531·790	244 344
Im Jahre 1885	5	20	6 436·145	260 805
b) Kupfervitriol.				
Deutsches Reich	—	5	4 711·832	1 348 758
Im Jahre 1885	1	6	5 410·050	1 886 266
c) Gemischter Vitriol.				
Deutsches Reich	1	4	369·014	47 820
Im Jahre 1885	1	4	359·156	51 622
d) Zinkvitriol.				
Deutsches Reich	—	6	1 147·065	72 004
Im Jahre 1885	—	5	1 130·246	77 169

II. Ein- und Ausfuhr.

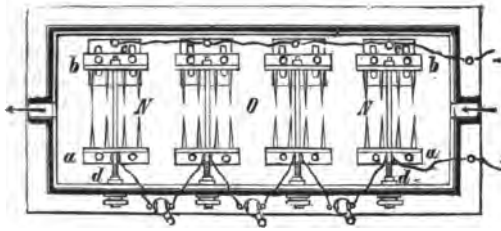
Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Schwefel, auch gereinigtem	130 834	5 599	126 632	5 587
„ Schwefelsäure	73 936	171 367	66 027	186 857
„ Vitriole aller Art	11 072	49 117	11 838	43 667

XIII. Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure, Salpetersäure, Phosphorsäure.

A. Behr in Cöthen hat einen elektrischen Apparat zur Herstellung ozonhaltiger Luft angegeben. (D. P. 39277). Luft wird durch einen innen mit Isolirmaterial (Glas, Ebonit) ausgekleideten Kasten *O* geleitet. In demselben befindet sich eine Anzahl Nadelapparate *N*, von denen ein Teil *a* mittelst der Stellvorrichtungen *d* den anderen feststehenden *b* beliebig genähert werden kann. Die ersteren sind mit dem positiven, die letzteren mit dem negativen Pol einer Inductionsmaschine leitend verbunden.

Fig. 52.



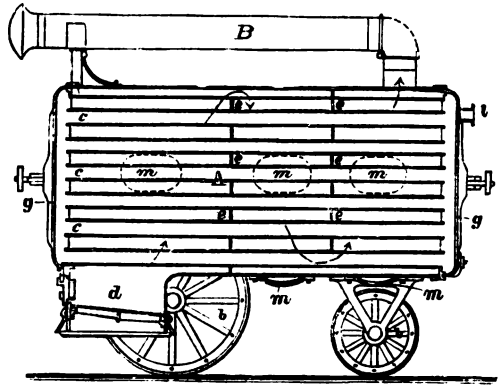
Um reines Wasserstoffgas continuirlich zu erzeugen, wird nach dem D. P. 40734 von Ad. Fritschi und Beaufils in Paris zunächst durch Zersetzung von Wasserdampf mittelst glühendem Coks Kohlenoxyd und Wasserstoff gebildet. Das Kohlenoxydgas wird dann von dem letzteren durch eine Kupferchlorürlösung getrennt, welche (vgl. D. P. 36710)[1] unter Anwendung eines Vacuums stets wieder von dem aufgenommenen Kohlenoxydgas befreit wird.

In interessanter Weise wollen Majert in Grünau und G. Richter in Falkenberg Wasserstoffgas auf trockenem Wege in fahrbaren Apparaten für militärische Zwecke zum Füllen von Luftballons u. s. w. darstellen. (D. P. 39898). Dem Verfahren liegt die bekannte Reaction zwischen Zinkstaub und Kalkhydrat zu Grunde.[2] Ein Gemisch von Zinkstaub und durch einfaches Löschen erhaltenem Kalkhydrat tritt jedoch infolge mechanisch beigemengten Wassers von selbst in Reaction. Um dies zu vermeiden, wird das Kalkhydrat durch Erhitzen auf 300° von dem nicht chemisch ge-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 119. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 120.

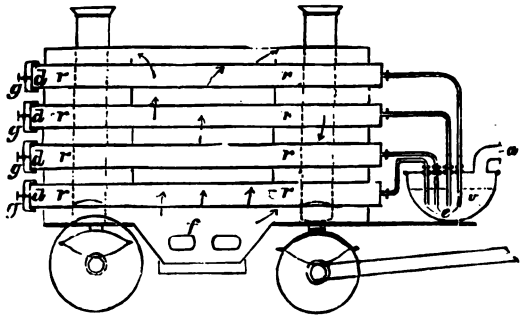
bundenen Wasser befreit. Besser eignen sich an Stelle des Kalkhydrats getrocknetes Magnesiahydrat, zweifach gewässertes Chlorcalcium oder die Doppelverbindungen von Chlorcalcium mit Chlormagnesium, Chlornatrium und Chlorkalium. Diese Gemische werden in Blechbüchsen gethan, welche hierauf an einer Kante verlötet werden. Dieselben werden darauf in den Entwickelungsapparat eingesetzt. Derselbe besteht aus einem aus Eisenblech gefertigten Kessel *A*, welcher auf Rädern *b* montirt ist. In die Stirn und Rückwand des Kessels *A* sind die Röhren *c* dicht eingelassen. *d* ist die Feuerung, *B* der Schornstein, *e* sind zwei Wände im Innern des Kessels *A* mit Oeffnungen für die Röhren *c*. Diese Wände bewirken, dass die Flamme den durch die Pfeile angezeigten Weg nach dem Schornstein, welcher niederlegbar ist, nimmt. Nach aussen hin werden die Röhren durch die beiden Türen *g* luftdicht abgeschlossen. *l* ist das Abzugsrohr für das sich entwickelnde Wasserstoffgas. *m* sind Reinigungsöffnungen zur Entfernung des Flugstaubes. Die das Gasentwickelungsgemisch enthaltenden Blechbüchsen (Patronen) werden in die Röhren geschoben, der Verschlussdeckel festgeschraubt und auf der Feuerung *d* ein kräftiges Feuer erzeugt. Das Lot der Patronen schmilzt gleich zu Anfang und der sich aus dem Gemisch infolge der Erwärmung entwickelnde Wasserstoff kann durch Rohr *l* entweichen.

Fig. 53.



Nach dem Zus.-Pat. 42488 der Erf. lassen sich zur Erzeugung von Wasserstoff auch Gemische von Zinkstaub mit abgebundenem (hydratisirtem) Cement, Bauxit, Thonerdehydrat, Alkalithonerdehydrat, Natronhydrat, Kalihydrat oder einem Gemisch von wasserhaltigem Kalkhydrat und Aetzkalk verwenden. Ein continuirlicher wirkender Entwicklungsapparat hat eine Anzahl Röhren *r* (Fig. 54), deren jede

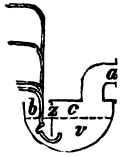
Fig. 54.



einzelne mit einem Deckel *d* mit Bügelschraube *g* und einem Ableitungsrohr *e* versehen ist, befindet sich in einem durch die Feuerung *f* heizbaren Raum. Das entwickelte Gas gelangt durch die Röhren *e* in die mit Wasser gefüllte Vorlage *v* und wird von dort durch Rohr *a* weiter geleitet.

Fig. 55 zeigt eine andere Vorlage, welche durch die Wand *s* in einem offenen Teil *b* und einem geschlossenen *c* geteilt ist. Die Röhren *e* sind unter Wasser U-förmig gebogen, so dass jedes einzelne Rohr durch Wasserabschluss unabhängig von den anderen ist und während des Betriebes entleert und neu beschickt werden kann.

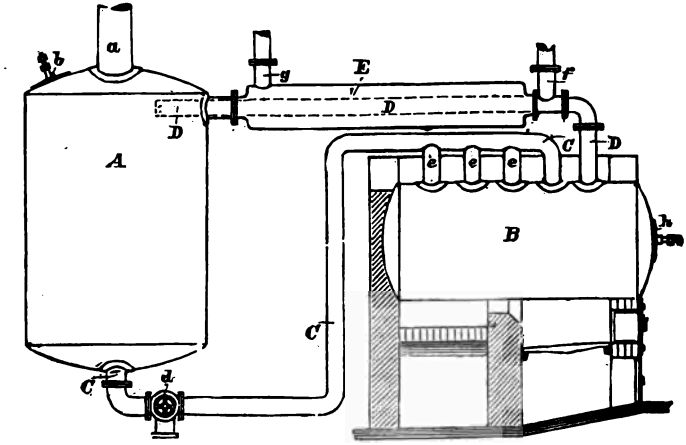
Fig. 55.



Ein Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd, von S. Lustig in Breslau angegeben, ist eine Modification der Schönbein'schen Reaction, nach welcher sich Wasserstoffsuperoxyd bei der Einwirkung von Wasser, Säure und Luft auf Metallamalgame bildet. Das Wasser soll durch Alkohol ersetzt werden, wobei ein leichteres Eindampfen und stärkere Concentration der Flüssigkeit, sowie die Ausscheidung der in Alkohol unlöslichen Salze erreicht wird. Das Verfahren besteht nun darin, dass Zinkamalgam mit Luft und alkoholischer Schwefelsäurelösung geschüttelt wird. Letztere bereitet man durch Mischen von 96 Vol. absolutem Alkohol mit 4 Vol. verdünnter Schwefelsäure vom Vol. Gew. 1·3. Durch Abdestilliren des Alkohols im Vacuum wird die Wasserstoffsuperoxydlösung concentrirt und in wässeriger Lösung erhalten. (D. P. 40690.)

F. Kontner in Berlin stellt Wasserstoff unter gleichzeitiger Wiederbildung der benutzten Chlorwasserstoffsäure in folgendem Apparate dar. In einen Behälter *A* bringt man Eisen in Form von Drehspänen durch die

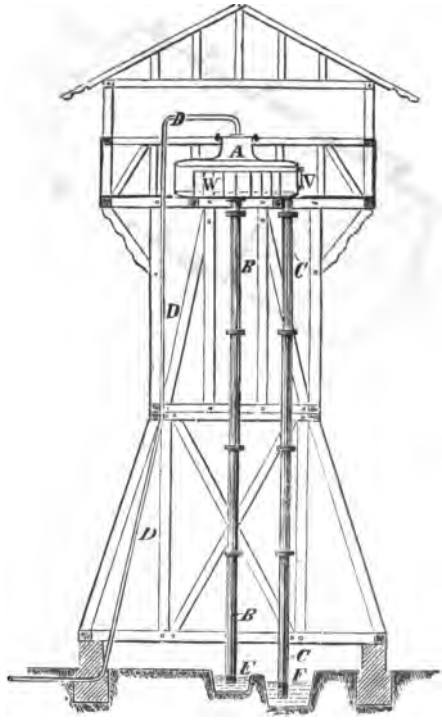
Fig. 56.



Oeffnung *b* und setzt Chlorwasserstoffsäure zu. Das entwickelte Wasserstoffgas tritt durch *a* aus. Das Entwicklungsgefäss *A* trägt an seinem unteren

Ende ein Uebersteigrohr *C*, welches mit dem Dreiwegehahn *d* versehen ist. Die Ausflussöffnungen *e* dieses Rohres *C* müssen ein wenig unter dem Niveau der Säure im Entwickelungsgefässe liegen. Die aus denselben continuirlich austretende Flüssigkeit gelangt in einen aus Eisen, Kupfer oder gebrannter Masse bestehenden Behälter *B*, der durch eine Feuerungsanlage mindestens in seinen unteren Teilen zum Glühen erhitzt ist. Bei der Berührung der niederrieselnden Flüssigkeit mit den stark erhitzten Wandungen *B* zerfällt die Eisenchlorürlösung sofort nach der Gleichung: $3\,FeCl^2 + 4H^2O = Fe^3O^4 + 6HCl + H^2$. Das Eisenoxyduloxyd sammelt sich auf dem Boden des Zersetzers und rutscht allmälig nach der tiefsten Stelle desselben und kann von dort durch ein Mannloch *h* entfernt werden. Die Gase gelangen in eine Kühlvorrichtung *EDg*, in welche durch *f* Wasser zugeleitet wird. Das Kühlrohr *D* ist nach *A* hin geneigt. Die condensirte Chlorwasserstoffsäure wird dadurch in den Entwickler auf das metallische Eisen zurückgeleitet. Der Wasserstoff strömt aus dem Kühlrohr durch den Entwickler und gelangt mit dem dort entwickelten Wasserstoff durch das Rohr *a* zur Verwendung. (D. P. 42456)

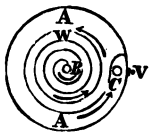
Fig. 57.



Rommenhöller u. Luhmann in Obermendig a. Laacher See benutzen für ihre Bereitung flüssiger Kohlensäure folgenden Entgasungsapparat, welcher darauf beruht, dass das Absorptionsvermögen von Flüssigkeiten für Gase sich mit abnehmendem Druck verringert. *E* ist die Zuflussrinne, *F* die Abflussrinne der zu entgasenden Flüssigkeit. Das Niveau der Zuflussrinne *E* liegt etwas höher als dasjenige der Abflussrinne *F*. Eine Rohrleitung *B* und *C* führt nach einem erhöht liegenden Gefäss *A*, welches nach aussen hin luftdicht abgeschlossen ist und mit einer Evacuirungsvorrichtung durch Leitung *D* in Verbindung steht. Im Gefäss *A* (Fig. 58) befindet sich eine spiralförmig gewundene Scheidewand *W*, so dass das durch das Gefäss *A* geführte Wasser gezwungen ist, einen möglichst langen Weg zurückzulegen und die Flüssigkeit möglichst

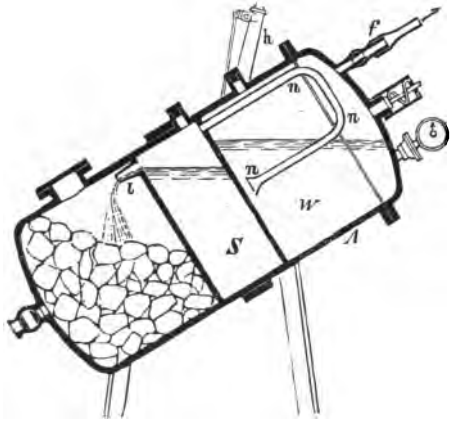
lange der Einwirkung des Vacuums ausgesetzt bleibt. Wird beim Ingangsetzen des Apparats im Kessel *A* ein Vacuum erzeugt, so steigt in den beiden Rohren *B* und *C* das Wasser in die Höhe und gelangt in das Entgasungsgefäss *A*. Sobald die angesaugten Flüssigkeitssäulen im Gefäss *A* zusammentreffen, wirken die beiden Rohre *B* und *C*, welche möglichst hoch zu machen sind, wie ein grosser Heber, und die Luftpumpe hat dann nur den Zweck, das im Vacuum frei werdende Gas continuirlich fortzusaugen, während die Hebereinrichtung die in *E* zufliessende Flüssigkeit continuirlich auf möglichst langem Wege durch das Entgasungsgefäss *A* führt. (D. P. 42487).

Fig. 58.



Ein von Th. Keil in Halle a. S. erfundener Kohlensäure-Apparat ist folgendermaassen eingerichtet: Das cylindrische Gefäss *A* hängt in Zapfen an einem Rahmen. Mittelst des Handhebels *h*, der in einem gekerbten Bogen festgestellt werden kann, wird dem Gefäss eine bestimmte Neigung gegeben. Das Gefäss ist durch zwei Wände in drei Teile geteilt, von denen der eine die zu zerlegenden Körper, der mittlere die Zersetzungsflüssigkeit und der letzte Wasser enthält. Durch mehr oder weniger starkes Neigen des Gefässes hat man es in der Hand, die Gasentwickelung herzustellen, zu beschleunigen, zu verzögern oder zu unterbrechen. Das Gas trittdurch *t* in den Raum *S* und von diesem durch das unter dem Wasserspiegel mündende Rohr *n* in den Raum *W* ein, wo es gewaschen wird, durch Rohr *f* wird das fertige Gas zum weiteren Gebrauch entnommen. (D. P. 39686).

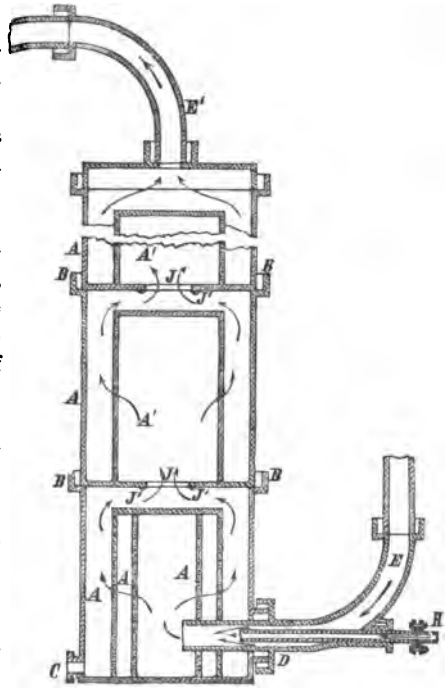
Fig. 59.



Ein von L. Rohrmann in Krauschwitz bei Muskau O./L. und G. Streit in Görlitz construirter Apparat zur Darstellung von Salpetersäure besteht aus einer Anzahl colonnenartig über einander angeordneter becherförmiger Behälter *A* mit etwas weiterem Halsring *B*. In demselben befinden sich einfache oder doppelte, gelochte und umgestülpte Becher *A'*, welche mit Ausnahme des untersten, über die mittlere Oeffnung *J* mit Wulst *J'* eines jeden Bechers A' gestülpt sind. Bei *B* wird auf geeignete Weise ein Verschluss gebildet. Mittelst eines Injectors *H* wird ein Gemisch von Dampf und Luft in den Rohrstutzen *D* eingeblasen, wodurch gleichzeitig aus dem Zuführungsrohre *E* die Stickoxydgase in den Apparat eingesaugt werden. Die condensirte Salpetersäure verlässt den Apparat durch Stutzen *C*, nicht

condensirte und noch nicht genügend oxydirte Gase verlassen den Apparat durch Rohr *E'*, um einen zweiten, dritten u. s. w. gleichen Apparat zu durchströmen. Eine in diese Verbindungsleitung eingeschaltete Laterne gestattet eine Beobachtung des Processes. (D. P. 39659).

Fig. 60.



W. B. Giles und B. Sherrer in London haben Neuerungen in der Fabrikation von Phosphorsäure, angegeben im Engl. P. 16499/1886. In einem früheren Patent (Engl. P. 715, 1886[1]) haben dieselben die Destillation der rohen Phosphorsäure mit Hilfe von Dampf oder Salzsäuregas beschrieben. Sie ändern das Verfahren insofern ab, als sie bei der Destillation einen luftverdünnten Raum erzeugen und einen langsamen Strom überhitzten Dampf durch die Retorte leiten (was wol so wenig erfolgreich sein wird, wie das frühere Verfahren). Die Erf. halten es für zweckmässig, die rohe Phosphorsäurelösung bis zur Krystallisation von Phosphorsäure einzudampfen, worauf die Mutterlauge der Destillation unterworfen wird.

F. Raschig hat auf sein bereits erwähntes Verfahren zur Darstellung von Hydroxylamin[2]) das D. P. 41987 erhalten. Die Patentansprüche lauten: 1. Verfahren zur Darstellung von hydroxylamindisulfonsaurem Kali, darin bestehend, dass man bei einer 0° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur 2 Molecüle Natriumbisulfit in concentrirter wässeriger Lösung allmälig zu 1 Molecül Natriumnitrit setzt und das entstandene leicht lösliche Natronsalz der Hydroxylamindisulfonsäure dann in das entsprechende schwer lösliche Kalisalz durch Zusatz eines leicht löslichen Kalisalzes umwandelt.

2. Verfahren zur Darstellung von hydroxylamindisulfonsaurem Kali, darin bestehend, dass man bei einer 40° C nicht übersteigenden Temperatur 2 Molecüle Kaliumbisulfit in concentrirter wässeriger Lösung allmälig zu 1 Molecül Kaliumnitrit fliessen lässt.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 122. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 121. Vgl. auch S. 103.

3. Verfahren zur Darstellung von hydroxylamindisulfonsaurem Kali, darin bestehend, dass man in den vorstehenden Verfahren an Stelle der Alkalibisulfite freie schweflige Säure bis zum Vorwalten derselben zu einer Lösung von 2 Molecülen Alkalihydrat bezw. 1 Molecül Alkalicarbonat und 2 Molecülen des Alkalinitrits treten lässt.

4. Verfahren zur Darstellung von Hydroxylamin, darin bestehend, dass man die Sulfogruppen der hydroxylamindisulfonsauren Alkalisalze nach einander durch mehrstündiges Erhitzen der nicht alkalisch reagirenden wässerigen Lösungen auf 100° oder durch kürzeres Erhitzen auf 130° abspaltet und dann das entstandene Hydroxylaminsulfat durch Eindampfen und fractionirtes Krystallisiren von den schwerer löslichen Alkalisulfaten trennt.

5. Verfahren zur Darstellung von Hydroxylamin, darin bestehend, dass man zunächst eine Sulfogruppe des hydroxylamindisulfonsauren Natrons durch Eintragen seiner alkalischen Lösung in stets vorwaltende verdünnte Säure (Salzsäure, Schwefelsäure) abspaltet, und dann die so erhaltene Lösung des hydroxylaminmonosulfonsauren Natrons durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° oder durch kürzeres Erhitzen auf 130° in eine Lösung von Hydroxylamin- und Natronsalzen umwandelt, welche man darauf eindampft und annähernd durch Krystallisiren trennt.

XIV. Soda.

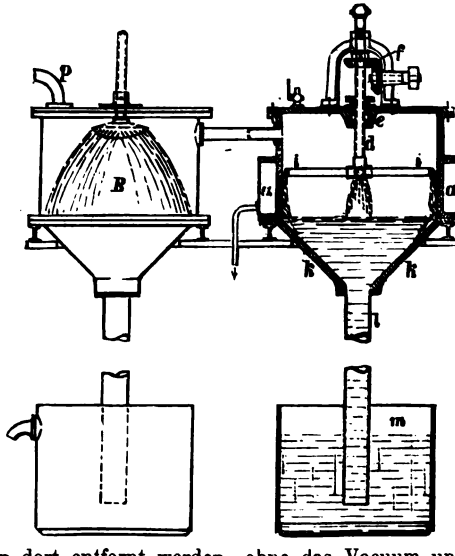
1. Kochsalz.

P. Degener in Berlin will das Natriumchlorid aus unreinen Rohstoffen nicht durch Lösen und Verdampfen der Lösung, sondern nach einer neuen Methode gewinnen. Das Rohmaterial wird mit einer Lösung von Chlorcalcium von 1·1 spec. Gew. behandelt. Diese löst in der Wärme viel Chlornatrium, welches sich beim Erkalten zu einem grossen Teil in reiner Form ausscheidet. Die Mutterlauge, welche neben dem Natriumchlorid auch die in ihr löslichen Nebenbestandteile des Rohsalzes enthält (vornehmlich Magnesium- und Calciumchlorid) wird im wesentlichen auf ihre ursprüngliche Zusammensetzung dadurch wieder zurückgeführt, dass man sie zeitweilig oder continuirlich mit gebranntem oder gelöschtem Kalk behandelt; auch gebrannter oder gelöschter Dolomit ist anwendbar. Dabei entsteht aus dem Magnesiumchlorid Calciumchlorid, welches neben dem im Rohsalz an und für sich enthaltenen der Anreicherung der Lösung zu gute kommt. Nebenher wird Magnesiahydrat ausgeschieden. Das Magnesiumsulfat des Rohsalzes wird schon bei der Auslaugung in Calciumsulfat und Magnesiumchlorid umgesetzt. Aus Natriumsulfat entsteht ebenfalls Calciumsulfat und Natriumchlorid. Sollten die beiden genannten Sulfate daher im Rohsalz sich finden, so geben sie nur zur Entstehung von Calciumsulfat und Natriumchlorid Veranlassung; Calciumsulfat ist in concentrirten Calciumchloridlaugen so gut wie unlöslich. (D. P. 42422).

Störmer in Christiania benutzt rotirende trommelförmige Eindampfapparate für Kochsalzlösungen. Die Innenwandung der auf Rollen rotirenden von Feuergasen durchzogenen Abdampftrommel ist mit zahlreichen Längsrinnen mit gezahntem oder gelochtem Rande versehen, welche die Soole mit empornehmen und fein verteilt wieder fallen lassen. Hierdurch wird den hindurchziehenden Feuergasen eine sehr grosse Flüssigkeitsoberfläche zur Verdunstung dargeboten (D. P. 40681).

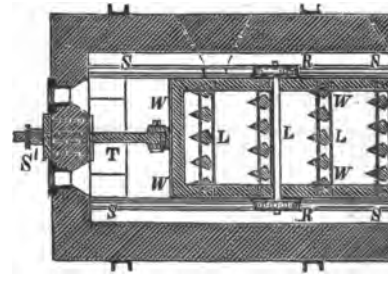
A. Knoop in Minden hat ein Verteilungsrohr an Vacuum-Verdampfapparaten für Feinsalz, die mit konischem Boden und barometrischem Fallrohre versehen sind, angebracht. Das Rohr *d*, welches die zufliessende Soole an der durch einen Dampfmantel *a* erhitzten Wandung fortlaufend gleichmässig verteilt, ist durch eine Stopfbüchse *e* luftdicht eingeführt, wird durch ein Zahngetriebe *f* in Umdrehung versetzt und verteilt sich unten in mehrere Arme *i*. Das sich bei der stattfindenden raschen Verdampfung sehr feinkörnig abscheidende Salz gleitet, durch die nachfliessende Soole herabgespült, in den Konus *k* und durch das Fallrohr *l* in das Sammelgefäss *m* hinab und kann von dort entfernt werden, ohne das Vacuum und damit den Betrieb zu unterbrechen. Mit dem Verdampfapparate ist ein bekannter Einspritzcondensator *B* mit Fallrohr verbunden. Rohr *p* führt zur Luftpumpe. (D. P. 42862.)

Fig. 61.



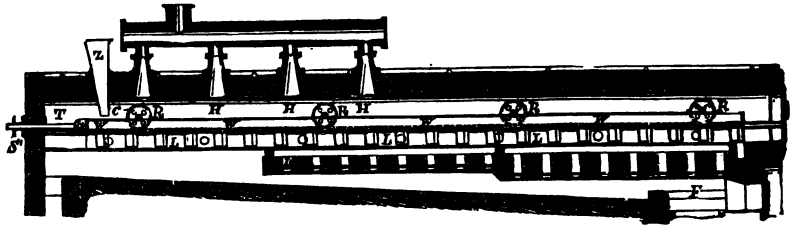
Die Rothenfelder Salinen- und Soolbad-Actiengesellschaft in Rothenfelde hat folgende Transport-, Rühr- und Austragevorrichtung für Salz-Trockenöfen angegeben. Ueber einen sehr lang gestreckten eisernen Trockenherd, welcher durch die Flammen und Rauchgase einer Feuerung vom einen Ende aus geheizt wird, bewegt sich auf Rädern *R* über Schienen *S* ein Rahmen *W* (Wagen oder Schlitten) hin und

Fig. 62.



her, welcher mit zahlreichen Reihen von Rührschaufeln L (oder „Krätzern") besetzt ist. Dieselben sind gegen einander versetzt angeordnet und an der Hinterseite spitz keilförmig, an der Vorderseite hingegen stumpf keilförmig, so dass das Trockengut sowohl hin und her, als auch zugleich vorwärts

Fig. 63.



geschoben wird. T ist die durch eine Stopfbüchse S^1 in den Trockenraum eingeführte Schubstange zur alternirenden Bewegung des Rahmens W. Der in Dimensionen des Grossbetriebes construirte Trockenherd ist für pulverförmige oder körnige Substanzen bestimmt. Das Trockengut wird auf der dem Feuer F entgegengesetzten Seite zugeführt (Fig. 63) und der Wasserdampf durch mehrere unter einander verbundene Rohre H abgeführt (D. P. 42756).

2. Sulfat.

Bei dem gebräuchlichen Sulfat-Muffelofen können die notwendig starken Wände die Wärme nur unvollkommen hindurchlassen. Durch Anbringung von Heizcanälen unter der Ofensohle wird natürlich diese so sehr geschwächt, dass sie leicht rissig wird, Steine sich aus dem Sohlenmauerwerk loslösen und durch die entstandenen Spalten und Löcher Material hindurchfällt oder Salzsäuredämpfe entweichen. Mich. M. Bair in Paris sucht nun die Vorteile des Muffelofens mit denen der Flammöfen zu vereinigen. Der Ofen soll die Condensation der entstandenen Salzsäuredämpfe ohne Verluste, eine schnelle Erhitzung der Beschickung gestatten und zugleich die Haltbarkeit der Flammöfen besitzen. Die Muffel besitzt trotz ihrer grossen Haltbarkeit eine so dünne Wandung, dass sie der Wärme leichten Durchgang gestattet; die Wandung braucht, unabhängig von der Grösse des Ofens, nur 6 bis 8 mm stark zu sein, auch

Fig. 64.

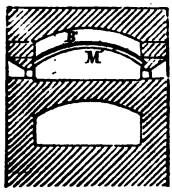


Fig. 65.

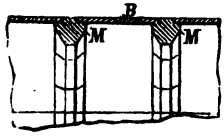
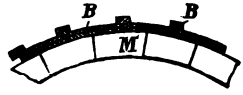


Fig. 66.

Fig. 67.



wenn man den Ofen so gross herstellt, wie es wohl für diesen Fall zweckmässig sein mag, dass er eine Beschickung von mehreren Tonnen (1 t =

1000 kg) aufzunehmen vermag. Eine Anzahl Wölbungsrippen *M* aus feuerfestem Material trägt die aus dünnen Platten *B* aus Porcellan, Fayence, Schiefer etc. bestehende Muffelwölbung, über welche die Feuergase hinstreichen. Es wird also das Innere der Muffel schnell und stark erhitzt, ohne dass die Muffelsohle durch Heizcanäle geschwächt wird. (D. P. 43240.)

J. Hargreaves und T. Robinson in Widnes haben Verbesserungen an den für den Hargreaves-Process gebrauchten Vorrichtungen beschrieben im Engl. P. 5682 v. 27. Apr. 1886. Dadurch, dass die schweflige Säure in den Reactionscylindern unter Druck gehalten wird, soll Brennmaterial erspart, das Eindringen von Luft und Verbrennungsgasen vermieden und die Zersetzung des Natrium- oder Kaliumchlorids befördert werden. Wenn die Gegenwart einer kleinen Menge Eisen in dem resultirenden Sulfat nicht schadet, so wird das Salz vor dem Eintritt in den Trockenofen mit der Abfallflüssigkeit von der Kupferextraction befeuchtet. Die Geschwindigkeit der Zersetzung wird durch die Gegenwart einer kleinen Menge Eisen sehr vermehrt. Um beim Oeffnen eines Cylinders das Entweichen schädlicher Gase in die Luft zu vermeiden, wird der Cylinder mit einem anderen frisch gefüllten in Verbindung gebracht, so dass beim Oeffnen der entsprechenden Türen die Gase von der frischen Charge absorbirt werden und dieselbe erhitzen. Die Feuerzüge sind so gelegt, dass eine sehr wirksame Erhitzung des Cylinderinhalts erzielt wird. Da infolge dessen der Durchmesser der Cylinder vergrössert werden kann, so werden in diesen zur Unterstützung der schweren Deckel Tragsäulen angebracht. Der Teil des Bodens, auf welchem diese stehen, ruht auf fester Mauerung. Die Säulen sind hohl und ragen durch den Cylinderdeckel, durch welche Anordnung eine Schätzung der Temperatur im Cylinderinnern ermöglicht wird. Um den Druck des Salzes in den jetzt sehr grossen Cylindern auf die unteren Teile zu verringern, sind dieselben durch mehrere Roste in verschiedene Abteilungen geteilt, und für jede Abteilung ist eine Arbeitstür angebracht.

Gossage, Matthieson und Hawliczek in Widnes haben Neuerungen in der Darstellung von Schwefelnatrium aus schwefelsaurem Natrium angegeben (Engl. P. 12480 v. 1. Oct. 1886). Die Mischung von Natriumsulfat und Kohle wird in einen Coke enthaltenden Ofen gebracht, welcher auf Rotglut erhitzt wird. Die Schmelze fliesst durch die Cokes, wo die völlige Reduction zu Sulfid bewirkt wird, ohne dass letzteres mit der Ofenausfütterung, welche dadurch zerstört werden würde, in Berührung kommt. Der Ofen hat die Form eines Kalkofens und ist am unteren Ende mit verschliessbaren Oeffnungen versehen, durch welche das Product entnommen wird. Etwa in der Mitte des Ofens befinden sich Lufteinlassöffnungen, durch welche die zur Verbrennung der Cokes erforderliche Luft eintritt. Von der unteren reducirenden Zone des Ofens ist die Luft ausgeschlossen. Die mit Schwefelnatrium durchsetzten Cokes werden schliesslich unten abgezogen; man lässt sie unter Luftabschluss erkalten, laugt aus und benutzt die Lauge zur Darstellung von Soda. Die zurückbleibenden Cokes werden von neuem gebraucht.

3. Soda.

Matthieson und Hawliczek in Liverpool beschreiben im D. P. 417985 ein Verfahren zur Darstellung von Natriumbicarbonat und Natriumcarbonat aus der Rohsoda oder deren Laugen von dem Leblanc-Process oder aus rohem Schwefelnatrium oder aus dem rohen Natriumbicarbonat des Ammoniaksodaprocesses. Wenn zu einer Lösung von einem Alkalichlorid oder Sulfat eine gesättigte Leblanc'sche Rohsodalauge oder eine Schwefelnatriumlauge oder eine solche Sodalauge, welche nach der Austreibung des Ammoniaks aus dem rohen Bicarbonat des Ammoniaksoda-Processes gewonnen wurde, in geeignetem Verhältnis gemischt und diese Mischung einem Strom von Kohlensäure ausgesetzt wird, so scheidet sich nahezu alles Natron als reines Bicarbonat in krystallinischer Form aus, welches leicht durch ein Vacuumfilter oder durch Centrifugiren von den oben erwähnten Chlorid- oder Sulfatlaugen getrennt werden kann. Wird dann das auf dem Filter zurückbleibende Bicarbonat mit einer kleinen, aber hinreichenden Menge Wassers systematisch gewaschen, so erhält man das Bicarbonat in nahezu chemisch reiner Form. Zur Auflösung von Rohsoda bezw. des rohen Schwefelnatriums wird eine Salzsoole von 16 bis 19 Proc. Chlornatriumgehalt verwendet. Es ist eine bekannte Thatsache, dass bei der Bildung des doppeltkohlensauren Natrons aus einfachkohlensaurem Natron Wasser chemisch gebunden bezw. verbraucht wird; demzufolge findet eine Concentration der nachherigen Salzlaugen durch die Reaction selbst statt. Wird nun dieses durch die Reaction der Lauge entzogene Wasser seiner Quantität nach durch das für die Waschung des Bicarbonats nötige Wasser wieder ersetzt, so ist es leicht möglich, im Kreislauf fortwährend Soole von constanter Stärke für die erneuerte Auslaugung der Rohsoda zu erhalten. Sodaverluste durch Waschwässer werden also gänzlich vermieden. Die zweite Methode, d. i. die Gewinnung reiner Sodaproducte aus rohem Schwefelnatrium, wird ausgeführt, indem letzteres in Soole von genannter Stärke aufgelöst und sodann die Lauge mit Kohlensäure behandelt wird. Bei der Behandlung der Schwefelnatriumsalzlaugen durch Kohlensäure wird das Natron ebenfalls als doppeltkohlensaures Natron gefällt; der Schwefel wird in Form von Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Dieser kann nahezu rein erhalten und zu schwefliger Säure verbrannt werden. Die durch beide Methoden gewonnenen Sodasalzlaugen werden nun einer ersten Behandlung mit Kohlensäure unterzogen, um die darin enthaltene Thonerde, Kieselsäure und Eisen zu entfernen. Dieser Reinigungsprocess wird am besten in hohen, cylindrischen Gefässen ausgeführt, welche zur besseren Gasverteilung mit perforirten Platten versehen sind. Sobald die ersten Zeichen einer Bicarbonatausfällung sichtbar werden, ist die Reinigung vollständig; die Laugen sind dann zur Ausfällung des reinen Bicarbonats bereit. Die dritte Methode bezieht sich auf die Verwendung des rohen Natriumbicarbonats, welches bei dem Ammoniaksoda-Process erhalten wird. Dasselbe wird in Soole von genannter Stärke auf-

gelöst, d. i. teilweise in einfachkohlensaures Natron verwandelt. Von den entweichenden Gasen wird das Ammoniak durch Condensation wiedergewonnen und die Kohlensäure einer weiteren Verwendung zugeführt. Sollten anstatt Chlornatriumlaugen (Soole) solche von schwefelsaurem Natron als Lösungsmittel verwendet werden, so gelten dabei ganz die gleichen Verhältnisse für Concentration sowol als auch die Ausführung. Die Ausfällung des reinen Bicarbonats durch Kohlensäure geschieht im Absorptionsapparat, einem hohen, gusseisernen, cylindrischen Gefässe, welches durch perforirte Zwischenplatten in Fächer abgeteilt ist, indem man die Kohlensäure unter erhöhtem Druck in die Lauge einpresst; diese muss eine Temperatur von 26 bis 30° C. haben, damit das Bicarbonat in krystallinischer Form sich abscheide. Während der Ausfällung des Bicarbonats durch Kohlensäure werden die in der Rohsoda enthaltenen Cyanide und Sulfide zersetzt, indem Bicarbonat aus ihnen gefällt wird und Cyan- und Schwefelwasserstoff entweichen. Nach der Fällung wird das Bicarbonat durch ein Vacuumfilter oder Centrifugiren abgeschieden. Das Bicarbonat wird jetzt nur noch mit einer kleinen Quantität Wasser gewaschen, die mit der Salzlauge vereinigt wird und diese wieder auf den ursprünglichen Concentrationsgrad zurückbringt.

J. J. Watts und W. A. Richards in Sandbach haben eine neue Natriumverbindung entdeckt und auf deren Darstellung Patente erhalten. (Engl. P. 13001 v. 15. Oct. 1886; D. P. 43583). Die neue Verbindung, Natriumsesquicarbonat genannt, hat die Zusammensetzung Na^2CO^3, $NaHCO^3 + 2H^2O$. Das Verfahren zur Herstellung dieses Salzes besteht in der Bildung einer wässerigen Lösung, welche drei Aequiv. Natron und vier (oder zwischen drei und vier) Aequiv. Kohlensäure enthält, und der Krystallisation bei einer Temperatur von nicht unter 35° C. Am besten wird dieselbe aus doppeltkohlensaurem Natron erhalten, dem man durch Erhitzen ungefähr $^1/_3$ seiner Kohlensäure entzieht, oder indem man einer heissen Lösung von 84 Tln. Natriumbicarbonat 106 Tle. Soda zusetzt. Das Monocarbonat kann etwas im Ueberschuss vorhanden sein, nicht aber das Bicarbonat, denn sonst würde das überschüssige Bicarbonat sich im Producte wieder vorfinden. Beim Abkühlen und Rühren scheidet sich das Salz in deutlichen Krystallen aus. Oder doppeltkohlensaures Natron wird mit Wasser so lange gekocht, bis $^1/_3$ seiner Kohlensäure entwichen ist. Oder Bicarbonat wird mit einer hinreichenden Menge Aetzalkali behandelt, damit 106 Tle. Monocarbonat auf 84 Tle. Bicarbonat kommen. Oder Bicarbonat in Lösung wird mit dem Oxyd einer alkalischen Erde in hinreichender Menge behandelt, um sich mit ungefähr einem Drittel der vorhandenen Kohlensäure zu verbinden. Die erhaltene Lösung wird concentrirt und das neue Salz bei einer Temperatur von nicht unter 35° C. auskrystallisirt; will man die Krystallisation beschleunigen, so setzt man der Lösung Chlornatrium zu.

Da das Salz durch seine Krystallisation die Garantie der Reinheit bietet und bei weitem weniger Krystallwasser enthält als Krystallsoda, so ist dessen Darstellung sehr beachtenswert. Es enthält

$Na^2CO^3 + 10H^2O$ ..... $21^1/_2 Na^2O$, $62^1/_2 H^2O$, 16 CO^2
$Na^3H(CO^3)^2 + 2H^2O$ ... $40^1/_2$ „ $19^1/_2$ „ 40 „
$NaHCO^3$ ..... 36 „ $10^1/_2$ „ $53^1/_2$ „

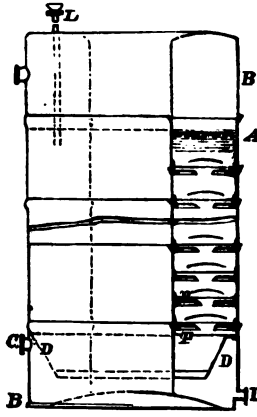
Nach dem Verfahren zur Reinigung von Rohsoda (Rohpotasche) unter gleichzeitiger Gewinnung von Ammoniak von Mathieson und Hawliczek in Liverpool (D. P. 40987) sollen die Cyanverbindungen nicht, wie üblich, durch Glühen der Rohsoda bezw. durch Zusatz von Natronsalpeter, sondern durch Behandlung der Rohsoda mit Dampf bei 300—500° zerstört werden. Die Zersetzung geht so regelmässig vor sich, dass die Erfinder besonders stickstoffreiche Mischungen zum Leblanc-Verfahren verwenden, um möglichst viel Ammoniak zu erhalten. Die Rohsoda wird, sofort nachdem sie aus dem Sodaofen gezogen ist, rasch etwas zerkleinert und in den Zersetzungskessel gebracht, wo sie bis auf 300—500° abkühlt. Bei höherer Temperatur würde das gebildete Ammoniak zersetzt werden. Dann wird Dampf von derselben Temperatur eingelassen. Nachdem die Cyanverbindungen zersetzt sind, wird die Rohsoda in demselben Gefässe mit Dampf bei 550—650° behandelt. Hierdurch werden die Schwefelverbindungen zersetzt. Die entweichenden, Ammoniak bezw. Schwefelwasserstoff enthaltenden Gase werden condensirt.

Ammoniaksoda. Eine amtliche zweite Ausgabe des Patents von Harrison Grey Dyar und John Hemming in London (Engl. P. 7713 v. 29. Dec. 1838), in welchem die eigentlichen Erfinder des Ammoniak-Sodaprocesses ihr Verfahren niedergelegt haben, ist erschienen. Hervorgehoben sei daraus, dass die gesättigte Kochsalzlösung mit gepulvertem Ammoniumsesquicarbonat oder -bicarbonat vermischt wird. Die aus dem Natriumbicarbonat ausgetriebene Kohlensäure, nebst damit vermischt gewesenem Ammoniak, wird zur Darstellung von Ammoniumcarbonat benutzt. Aus der Lauge wird zunächst Ammoniumcarbonat und Wasser abdestillirt, oder sie wird mit soviel Chlorcalcium versetzt, bis kein Calciumcarbonat mehr ausfällt. Das Filtrat, wesentlich eine Lösung von Ammonium- und Natriumchlorid, wird zur Trockne verdampft und der Rückstand innig mit Calciumcarbonat vermischt und erhitzt. Das abdestillirende Ammoniumcarbonat wird condensirt. Eventuell wird noch besonders erzeugte Kohlensäure in die Condensationsräume geleitet, um alles Ammoniak in Bicarbonat überzuführen, und in die letzte Kammer Salzsäuregas, um jede Spur von Ammoniak zurückzuhalten. Die Ansprüche lauten auf 1. die Anwendung von Ammoniumcarbonat oder -bicarbonat zur Umwandlung von Kochsalz in Soda und 2. die Wiedergewinnung des Ammoniaks in Combination mit dem ersten Teil des Verfahrens. — Das Verfahren ist seinen Grundzügen nach in den Lehrbüchern beschrieben, z. B. in Lunge's Sodaindustrie 2, p. 628.

Ein von der Société anonyme pour l'Étude et La Création de Soudières in Paris angegebener Absorptionsapparat für Ammoniaksoda-Fabrikation besteht aus einem ringförmigen Gefässe *B*, welches bis *A* mit ammoniakalischer Kochsalzlösung gefüllt ist (Fig. 68 u. 69). In

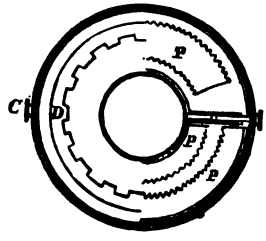
demselben befinden sich die zu einander versetzt angeordneten, ausgezackten Platten *p* zur Verteilung der bei *C* einströmenden Kohlensäure. Die erste Verteilung der Kohlensäure nach ihrem Eintritt bei *C* geschieht durch den aus gezackten Ring *D*. Bei *L* tritt die Lauge ein, bei L^1 nach Bedarf in Verein mit dem abgeschiedenen Bicarbonate aus. (D. P. 40979.)

Fig. 68.



H. Burns in Leith hat Neuerungen in der Fabrikation von Natriumbicarbonat und Carbonat nach dem Ammoniakverfahren im Engl. P. 15352/1886 angegeben. Ein Dampfkessel wird mit einer Lösung von Ammoniaksalzen oder Gaswasser gefüllt und die Temperatur auf etwa 100° gebracht. Der Zufluss der Ammoniakflüssigkeit wird so regulirt, dass vom oberen Ende des Kessels heisse Lösung stetig in dampfdichte Cylinder fliesst, wo dieselbe mit fein zerteilter Kalkmilch gemischt wird. Das frei gewordene Ammoniak wird zusammen mit Dampf in ein höheres Gefäss geleitet, welches gemahlenes Steinsalz enthält. Die hier mit dem condensirenden Dampf entstehende Salzlösung fliesst in ein zweites Gefäss. Dies sogenannte Mischgefäss ist mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt. Solche wird noch stetig hinzugepumpt, so dass die Lösung aus einem Ausfluss austritt, zunächst in den Condensator, dann in den Zersetzungsapparat. Während Ammoniak in die Salzlösung tritt, wird auch ein Strom Kohlensäure hineingepresst. Beide Gefässe besitzen Rührvorrichtungen, durch welche Kugeln gehoben und herabfallen gelassen werden. Während in dem Fällgefässe Bicarbonat sich absetzt, fliesst die Salmiaklösung in das Zersetzungsgefäss. Diese Lösung wird in den Dampfkessel gepumpt und tritt somit wieder in den Kreislauf. Das Bicarbonat wird nach dem Waschen und Trocknen in Cylinder gepackt, welche durchlöcherte centrale Röhren enthalten, durch die beim jetzt folgenden Erhitzen in Retorten die Kohlensäure entweichen kann.

Fig. 69.



Will. B. Coogwell in Syracuse, Onondaga, New-York hat folgende Kühlvorrichtung an Colonnenapparaten zur Abscheidung von Bicarbonat erfunden (D. P. 41989). Die Colonnen-Elemente *A*, Fig. 70 u. 71, sind an zwei gegenüberliegenden Seiten mit rechteckigen Oeffnungen versehen, welche durch entsprechende Stutzen *B* eingeschlossen werden. Die vorn gerade abgeglichenen Stutzen *B* sind hier mit einem gelochten Flantsch versehen, auf welchem eine am Rande ebenso gelochte Platte *C* befestigt wird. Diese Platte *C* ist im mittleren Teil mit Löchern versehen, in welchen die durch

das Element hindurchreichenden Kühlrohre D in irgend einer geeigneten Weise abgedichtet werden. Die Rohrenden liegen in Behältern, welche nach innen zu durch die Platten C, nach aussen hin durch die Deckel E bezw. E^1 abgeschlossen werden. Der Deckel E ist mit zwei Stegen b versehen, welche bis auf die Platte C reichen und den Deckelraum derart in drei Abteilungen 1, 2, 3 teilen, dass in den Endräumen 1 und 3 sich je zwei und in dem mittleren Raum 2 sich vier Rohrmündungen befinden. Der an den gegenüberliegenden Rohrenden befindliche Deckel E^1 ist nur in der Mitte mit einem Steg b^1 versehen, so dass in jede der hier entstehenden beiden Abteilungen 4 und 5 vier Rohre ausmünden. Das Kühlwasser fliesst durch den Anschlussstutzen F in die Abteilung 1 ein, fliesst durch die beiden hier einmündenden Rohre D in die auf der gegenüberliegenden Seite des Elements befindliche Abteilung 4, tritt in die beiden benachbarten Rohre D über und gelangt nach der Abteilung 2, aus welcher es durch die beiden nächsten Rohre nach der Abteilung 5 fliesst, um durch die beiden letzten Rohre schliesslich nach der Abteilung 3 zu kommen. Aus dieser fliesst es durch den Stutzen F^1 und ein Verbindungsrohr nach der Kühlvorrichtung des nächsten Elements über. Nachdem das Kühlwasser mehrere Elemente passirt hat, fliesst es durch ein Ableitungsrohr ab. An den Abteilungen 4 und 5 sind ebenfalls Rohrstutzen H und H^1 angebracht, welche ebenfalls zur Verbindung der Kühlvorrichtung der einzelnen Elemente dienen können.

Fig. 70.

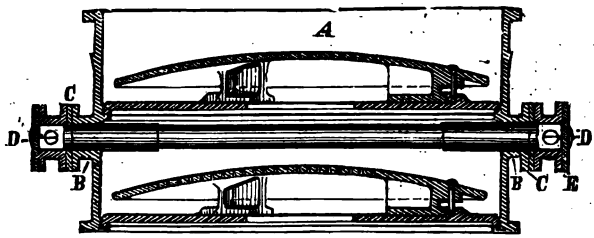
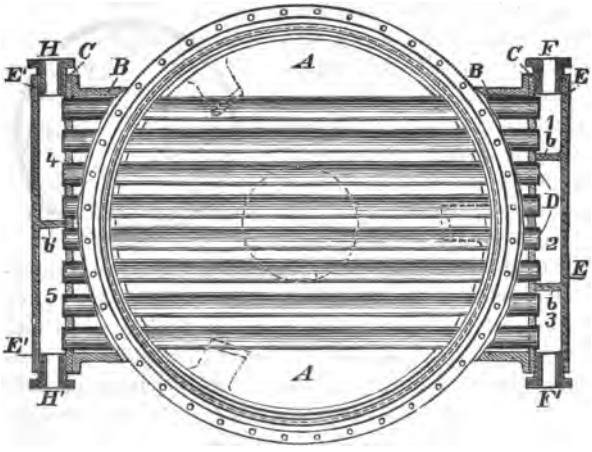
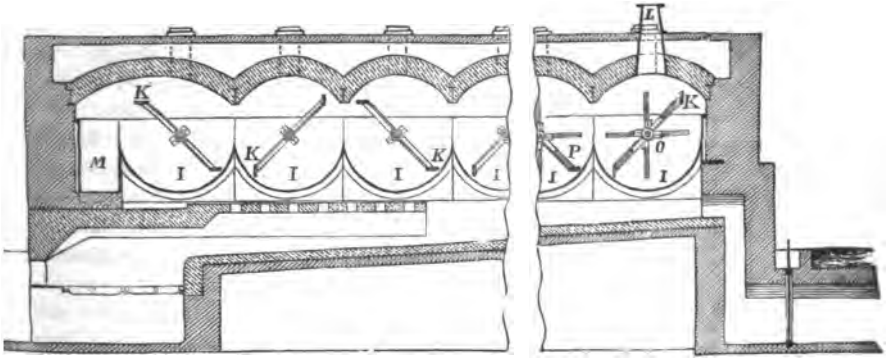


Fig. 71.



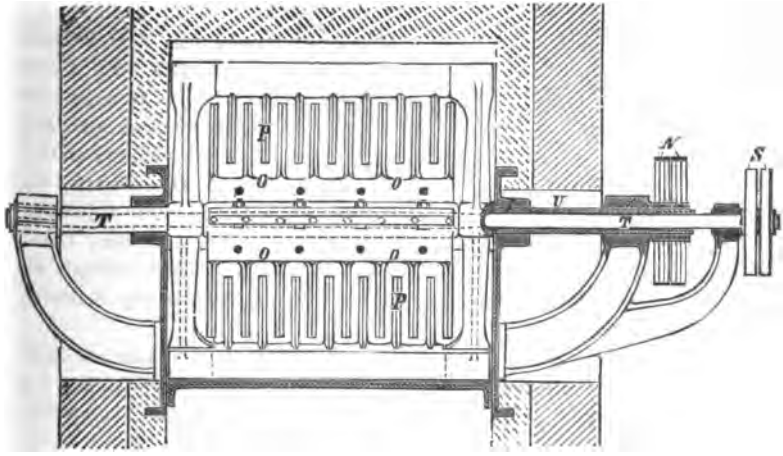
Schüchtermann & Kremer in Dortmund haben folgende Rühr- und Transportvorrichtung an Soda-Calcinirōfen construirt. (D. P. 41349), Fig. 72 bis 74. Der Ofen besteht aus mehreren Halbcylindern *I*, die in einer gemeinschaftlichen Einmauerung so hinter einander liegen, dass die darin rotirenden Transportschaufeln *K* die zu calcinirende Masse aus einem

Fig. 72.



Cylinder in den anderen werfen, so dass dieselbe allmälig von dem Aufgabestutzen *L* nach der Austragerutsche *M* vorrückt. Die Schaufeln sind auf durchgehenden Achsen *U* befestigt, welche auf dem seitwärts aus der Einmauerung hervortretenden Teile die Antriebsscheiben *N* tragen. Mit den

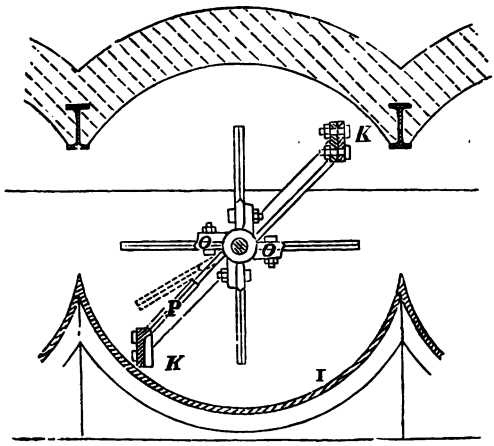
Fig. 73.



Transportschaufeln ist eine Rührvorrichtung combinirt, welche aus einer auf der durchgehenden Achse *T* festgekeilten Nabe mit vier Reihen Zinken *O* aus Gusseisen oder Stahlguss besteht. Die Transportschaufeln *K* tragen eine ähnliche Reihe Zinken *P*, die mit denen der Rührvorrichtung abwechseln. Die Transportschaufeln erhalten ihre Bewegung durch die hohle

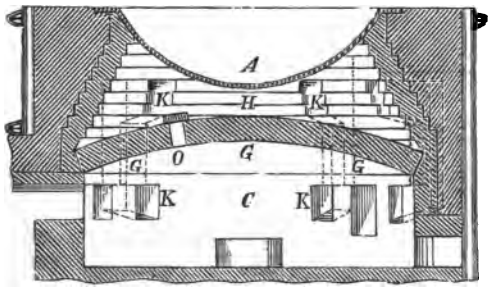
Achse *U*, während die in dieser gelagerte Achse *T* ihren Antrieb durch die Scheiben *S* erhält. Auf diese Weise ist es möglich, den Zinken der Transportschaufeln und denen der Rührvorrichtung eine Bewegung entweder in entgegengesetzter Richtung oder in gleicher Richtung mit verschiedener Geschwindigkeit zu geben.

Fig. 74.



Ein von Friedr. Siemens in Dresden angegebener speciell zum Calciniren von Natriumbicarbonat bestimmter combinirter Abdampf- und Calcinirofen soll eine calcinirte Soda von hohem specifischem Gewicht liefern. Die Abdampfschale *A*, Fig. 75, liegt über dem Calcinirraume *C*, wird aber nicht direct von der Flamme bestrichen, sondern mittelst localer „Circulationsbewegung der Feuerungsgase“ erhitzt. Diese wird dadurch hervorgerufen, dass zwischen Calcinirraum und Schale ein Gewölbe *G* angeordnet ist, in welchem sich nach Bedarf verschliessbare Oeffnungen *O* befinden, und auch in den Seitenwandungen des Ofens Canäle *K* liegen, durch welche der Raum unterhalb mit dem Raum oberhalb des Gewölbes communicirt. Der combinirte Ofen wird mit Gasfeuerung betrieben. (D. P. 39558).

Fig. 75.



Die im vor. Jahrg. beschriebene Verarbeitung der Leblanc-Sodarückstände mit dem Chlorammonium der Ammoniaksodafabrikation von Parnell und Simpson (Engl. P. 47/1886 [1]) ist im D. P. 39667 eingehend geschildert.

Newall und Sisson wollen das Ferrocyannatrium der Rohsoda nicht wie gewöhnlich zerstören oder in Rhodanid umwandeln, sondern in folgender Weise nutzbar machen. Durch Auskrystallisiren der Soda soll das Ferrocyanür in der Mutterlauge so angereichert werden, bis auf 100 Na^2O

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 127.

5 Na^4FeCy^6 kommen. Vorhandenes Aetznatron wird durch Behandlung mit Kohlensäure in Carbonat übergeführt. Dann wird, ohne zu erwärmen, ein Zinksalz im Ueberschuss zugesetzt. Das ausfallende Ferrocyanzink wird abfiltrirt. Das Filtrat liefert dann eine weisse Soda. Das Zinkferrocyanür wird mit Aetznatronlauge gekocht, das Zinkoxyd abfiltrirt, um wieder verwendet zu werden. Aus der Lösung von Ferrocyannatrium wird durch Ferrosulfat Berlinerblau gefällt. Das Aetznatron kann auch durch Schwefelcalciumlauge ersetzt werden. Die Calciumferrocyanürlösung wird vom Schwefelzink abfiltrirt. Anstatt aus jener Berlinerblau zu gewinnen, kann man das Calciumferrocyanür mit Kaliumsulfat versetzen und die Lösung nach Abfiltriren vom Gyps auf gelbes Blutlaugensalz verarbeiten. Das Rhodannatrium der Rohsodalauge wird durch dies Verfahren nicht verändert (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 349; Chem. Ind. 1888, 130).

4. Sodarückstände.

Chance erörtert ausführlich das Schaffner-Helbig'sche und das jetzt von ihm angewandte Verfahren zur Gewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen. Nach zwei Jahren schwerer Arbeit und einem Capitalaufwande von über 200000 ℳ war es Chance gelungen, das schöne Verfahren von Schaffner und Helbig in die Praxis einzuführen; der Schwefel in den Rückständen wurde als Schwefelsäure wiedergewonnen. Die Kosten des Verfahrens waren so verringert, dass sie einem Preise von 3 d „pro Einheit" des Schwefels in der Tonne spanischen Pyrites entsprachen, während damals die „Einheit" Schwefel im Pyrit 6 d, also das doppelte, kostete. Indessen setzte die Tharsis-Compagnie den Preis des Pyrits im Herbst 1883 auf die Hälfte (3 d pro „Einheit" Schwefel) herab, infolge dessen konnte das neue Verfahren in keiner Fabrik eingeführt werden. Alle bisherigen Versuche, die Rückstände durch directe Behandlung mit Kohlensäure zu zersetzen, scheiterten an dem Umstande, dass der Gehalt der entweichenden Gase an Schwefelwasserstoff stets variirte und nur gering war. Auch die Zersetzung von Schwefelwasserstoff mit schwefliger Säure zu Schwefel und Wasser bei dem Verfahren von Schaffner und Helbig ist keine glatte Operation, und deshalb verbrannte Chance allen Schwefelwasserstoff zu schwefliger Säure. Letzterem ist es nun gelungen, die Arbeit auf Schwefel selbst unter Zuhülfenahme des Verfahrens von Claus[1]) zu einer im grossen vorteilhaft durchführbaren Operation zu gestalten. Nach dem Patent von Claus vermischt man Schwefelwasserstoffgas, resp. das Gemenge von Schwefelwasserstoffgas mit anderen Gasen mit einer ganz genau regulirten Menge von Luft (im Verhältnis von H^2S auf 1 Atom O; $H^2S + O = H^2O + S$) und leitet das Gasgemenge durch eine Schicht von dunkel rotglühendem Eisenoxyd; durch die bei der Reaction entwickelte Wärme bleibt das Eisenoxyd auch ohne weitere Wärmezufuhr glühend und vermittelt in diesem Zustand die fast vollständig glatte Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 5, 55.

dampf und Wasserdampf, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden. An Stelle des Eisenoxyds können auch verschiedene andere Oxyde oder chemisch indifferente Körper angewandt werden.

Durch Zersetzung der Sodarückstände mit der Kohlensäure von Kalkofengasen entstehen Gasgemenge von sehr wechselndem Schwefelwasserstoffgehalt (1 bis 35 Proc. H^2S), je nach dem Gehalt der Kalkofengase an Kohlensäure und je nach der Zusammensetzung der Rückstände. Die nächstliegende Bedingung für den Erfolg des Processes war, Kalkofengase von möglichst constanter Zusammensetzung zu erhalten. Indessen liefern selbst die am besten arbeitenden Kalköfen nie Gase mit mehr als durchschnittlich 30 Proc. Kohlensäure, während die übrigbleibenden 70 Proc. fast ganz aus reinem Stickstoff bestehen. Der Stickstoff lässt sich nicht vermeiden; wenn er auch ganz ohne Einwirkung auf die Sodarückstände ist, so ist er doch stets insofern störend, als er das erhaltene Schwefelwasserstoffgas verdünnt; deshalb konnte letzteres nicht direct zu schwefliger Säure verbrannt werden.

Chance ist es nun gelungen, die Beimengung von Stickstoff bedeutend zu verringern und Gasgemenge mit so constantem und hohem Gehalt an Schwefelwasserstoff zu erzeugen, dass aus denselben mit Erfolg sowol Schwefel in dem Claus'schen Ofen, als auch schweflige Säure durch directe Verbrennung erzeugt werden kann. Chance benutzt dabei eine bereits seit längerer Zeit benutzte Reaction.[1]) Wirkt Kohlensäure auf Schwefelcalcium, so entsteht bei Gegenwart von Wasser zunächst Calciumsulfhydrat: $2\,CaS + H^2O + CO^2 = Ca(SH)^2 + CaCO^3$; erst wenn noch mehr Kohlensäure hinzutritt, wird das Sulfhydrat in Calciumcarbonat und Schwefelwasserstoff zerlegt: $Ca(SH)^2 + CO^2 + H^2O = CaCO^3 + 2\,H^2S$. Bei der Ausführung des Verfahrens wird der Sodarückstand mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, von welchem die gröberen Stücke mittelst eines Siebes entfernt werden; die Mischung bringt man in eine Reihe von Cylindern, welche durch Röhren mit einander verbunden sind, und durch welche Kalkofengase hindurchgepumpt werden. Treten die kohlensäure- (26·6—29·6 Proc.) und stickstoffhaltigen Kalkofengase in den ersten Cylinder, so wird die Kohlensäure zunächst den freien Kalk sättigen und dann Schwefelwasserstoff, nach den obigen Angaben, austreiben; letzterer wird — in andere Cylinder fortgetrieben — von unzersetztem Schwefelcalcium unter Bildung von Sulfhydrat aufgenommen: $CaS + H^2S = Ca(SH)^2$, so dass die aus den Cylindern heraustretenden Gase zunächst eine Zeit lang weder Kohlensäure noch Schwefelwasserstoff, oder doch nur Spuren davon enthalten; man lässt dieselben in die äussere Luft entweichen, nachdem sie zuvor zur Sicherheit einen Eisenoxyd oder Kalk enthaltenden Reiniger passirt haben. Auf diese Weise ist es Chance gelungen, eine beträchtliche Menge indifferenter, nur verdünnend wirkender Gase, hauptsächlich Stickstoff, zu entfernen. — Enthalten die entweichenden Gase beträchtliche Mengen von Schwefelwasserstoff (daran erkenntlich, dass sie sich entzünden lassen), so wird die Ableitung am letzten

[1]) Vgl. das Verfahren von Opl und von Miller, Techn.-chem. Jahrb. 5, 55, 1887.

Gefässe nach der Luft geschlossen und die Ableitungsröhre am zwischenliegenden Cylinder (in welchem das entweichende Gas schon genügend reich an Schwefelwasserstoff ist) zum Gasometer geöffnet. Die Entschwefelung der Sodarückstände ist eine so vollständige, dass das Filtrat von Calciumcarbonat mit Bleiacetatlösung versetzt, keine Bräunung oder Schwärzung zeigt. Das zurückbleibende schlammförmige Calciumcarbonat, welches etwa 2·5—3 Proc. Natrium als Bicarbonat enthält, kann mit Vorteil zum Sodaschmelzen benutzt werden; man gewinnt dann noch die in den Rückständen enthaltene Soda, welche für gewöhnlich fortgeworfen wird. Ausserdem kann das Calciumcarbonat auch mit Vorteil zur Herstellung von Cement benutzt werden; es eignet sich hierzu besser, als die Rückstände vom Schaffner-Helbig'schen Verfahren.

Seit November 1887 wurde ohne Unterbrechung mittelst des so erhaltenen Schwefelwasserstoffs Schwefelsäure in einem Bleikammersystem mit Glover- und Gay-Lussac-Turm dargestellt. Die durch die Verbrennung der Gase (deren Gehalt an H^2S bei 8 Analysen innerhalb 4 Tagen nur von 32·3 bis 34 Proc. schwankte; der Kohlensäuregehalt betrug 1—2 Proc.) erzeugte Wärmemenge genügte zum Betriebe des Gloverturms und zur Concentration einer beträchtlichen Menge von Schwefelsäure, welche in offenen Pfannen auf den Ofen gestellt war. Der Kammerraum entspricht demjenigen, welcher in Oldbury viele Jahre hindurch bei der Verbrennung von spanischen Pyriten benutzt wurde; der Salpeterverbrauch schwankte von 1·15 bis 1·44 Proc., berechnet auf die Menge des producirten Säureanhydrids (SO^3). Während vieler Wochen wurden auf diesem Wege 90 Proc. des in den Rückständen der Analyse nach durchschnittlich enthaltenen Schwefels als Schwefelsäure wiedergewonnen. 5 Proc. des Schwefels gingen mit den ausgesiebten gröberen Teilen des Sodarückstandes verloren, welche man indessen durch vervollkommnete Einrichtungen später auch noch ausnutzen wird; die anderen 5 Proc. Schwefel gingen zum Teil bei der Hauptoperation mit den nutzlosen Gasen als Schwefelwasserstoff verloren; zum Teil blieb etwas Schwefeleisen in den Rückständen unzersetzt, endlich entweichen bei der Verbrennung geringe Mengen von schwefliger Säure u. s. w. Von dem im Gasbehälter enthaltenen Schwefelwasserstoff werden 98 bis 99 Proc. als Schwefelsäure wiedergewonnen. Die Kosten des Verfahrens sind sehr gering. Die Anlagekosten betragen etwa nur die Hälfte derjenigen für das Verfahren von Schaffner und Helbig, und eine Abnutzung der Apparate tritt kaum ein. Die Arbeitskosten sind nicht annähernd so gross wie bei dem Schaffner-Helbig'schen Verfahren; der Arbeitslohn beträgt insgesamt weniger als derjenige für das Brechen und Karren von Pyrit, für das Wegfahren der Abbrände und für das Bedienen der Pyritöfen, während die Kosten für die Anschaffung von Magnesiumchlorid und für Kohle ganz wegfallen. Abgesehen von dem Brennmaterial, welches zum Betriebe der Pumpen für die Kalkofengase erforderlich ist, wird überhaupt keine Kohle gebraucht. Fast jeder Sodafabrikant erzeugt heutzutage entweder kaustische Soda oder Chlorkalk, und für jedes dieser Präparate wird mehr gebrannter Kalk gebraucht, als der zur Zersetzung der Sodarückstände

erforderlichen Kohlensäuremenge entspricht. Aus diesem Grunde sollte in Zukunft jeder Sodafabrikant sich den Aetzkalk selbst herstellen und die Kalkofengase zur Zersetzung der Sodarückstände benutzen.

Als die Pyritgesellschaften im Jahre 1884 den Preis des Pyrits von 6 d (per Einheit Schwefel) auf 3 d herabsetzten, wurde dadurch eine lohnende Ausführung des Schaffner-Helbig'schen Verfahrens unmöglich gemacht, aber nun ist die Sachlage eine ganz andere. Drei Möglichkeiten sind dabei in Betracht zu ziehen; der Preis des Schwefels in den Kiesen kann unverändert bleiben, steigen oder fallen. Bei dem gegenwärtigen Preise des Pyrits (3 bis $4^1/_2$ d per Einheit Schwefel) rentirt sich das Verfahren von Chance sowol zur Herstellung von Schwefelsäure, als auch von Schwefel, auch ohne dem dabei wiedergewonnenen Calciumcarbonat irgend einen Wert beizumessen. Steigt der Preis der Kiese, so erhöht sich umsomehr die Rentabilität des neuen Verfahrens bei der Herstellung von Schwefelsäure, fällt der Pyritpreis, so wäre die Herstellung von Schwefel vorteilhafter.

Nach der Schätzung von Chance könnten in England jährlich 100000 t Schwefel aus den Sodarückständen gewonnen werden, wovon 30000 bis 40000 t im Lande verbraucht und der Rest nach Amerika ausgeführt werden könnte (im Jahre 1886 wurden aus Sicilien 329937 t, 1887 312446 t Schwefel ausgeführt; ein hoher Procentsatz dieses Schwefels gelangt nach Amerika, welches 1887 88593 t aufnahm, während nach England nur 31086 t gingen). In England wird gegenwärtig etwa die Hälfte des im ganzen eingeführten Kieses bei der Leblanc-Sodafabrikation verbraucht; Chance schätzt diese Menge auf 300000 t; die aus dem neuen Verfahren sich ergebende Ersparnis lässt sich am besten würdigen, wenn man bedenkt, dass aller darin enthaltene Schwefel bisher in die Sodarückstände überging und somit verloren war.

Die Zusammensetzung der Rückstände bei dem Schaffner-Helbig'schen Process und dem Verfahren von Chance ergiebt sich aus folgender Tabelle:

Bestandteil	Kalkrückstand vom Schaffner-Helbig'schen Verfahren 1883				Rückstand vom Chance-schen Verfahren 1888		
					A	B	C
Calciumcarbonat	75·62	79·32	76·48	71·14	84·79	87·16	86·32
Calciumsulfat	4·60	3·89	4·62	4·52	0·36	0·49	0·36
Calciumchlorid	0·36	0·25	0·30	1·51	—	—	—
Calciumsilicat	—	—	—	—	1·91	2·30	2·35
Magnesiumcarbonat	0·60	1·77	0·70	—	1·34	1·03	1·07
Magnesia	2·50	1·67	2·85	3·20	—	—	—
Magnesiumchlorid	0·88	0·78	1·70	2·58	—	—	—
Natriumcarbonat	0·95	0·85	0·70	1·75	0·45	0·55	0·63
Natriumsulfat	—	—	—	—	0·07	0·21	0·07
Natriumsilicat	—	—	—	—	1·47	1·42	1·00
Thonerde	0·96	0·80	0·76	0·94	1·19	1·47	1·35
Schwefeleisen	—	—	—	—	1·05	0·71	0·99
Eisenoxyd	2·30	2·60	1·34	1·07	—	—	—
Coks	5·80	3·72	3·00	3·80	4·06	2·06	2·98
Sand	—	—	—	—	0·97	0·56	0·85
Kieselsäure	0·50	0·30	1·12	3·45	—	—	—
Schwefel (freier)	—	—	—	—	0·45	0·54	0·40
Feuchtigkeit (bei 100°)	—	—	—	—	0·58	0·39	0·34
Gebundenes Wasser und Verlust	4·65	4·30	6·00	6·00	1·31	1·11	1·29
	99·72	100·25	99·57	99·96	100·00	100·00	100·00

Bestandteil	Kalkrückstand vom Schaffner-Helbig'schen Verfahren 1883				Rückstand vom Chance-schen Verfahren 1888		
					A	B	C
Chemisch gebundene Kieselsäure	—	—	—	—	1·71	1·89	1·72
Schwefelsäure (SO^3)	—	—	—	—	0·25	0·41	0·25
Schwefel als Sulfid	—	—	—	—	0·38	0·26	0·36
Schwefel frei	—	—	—	—	0·45	0·54	0·40
Soda (löslich)	—	—	—	—	0·26	0·32	0·37
„ (unlöslich)	—	—	—	—	0·75	0·72	0·51

Die Proben A und C sind aus den Cylindern, die Probe B ist vom Vacuumfilter entnommen. Die Zusammensetzung des vom Calciumcarbonatschlamm abfiltrirten Wassers ergiebt sich aus der folgenden Tabelle:

Bestandteile	Grains in der Gallone Wasser:			
	16. Jan. 1888	10. Febr. 1888	13. Febr. 1888	27. Febr. 1888
Alkalität, hervorgerufen durch einen Gehalt an $NaHCO^3$, berechnet als Na^2O	464·5	476·3	546·6	603
Carbonate von Ca u. Mg, berechnet als $CaCO^3$	105·3	124·3	101·2	151·2
Gesamtschwefel	77·6	25·9	15·05	35·9
S als H^2SO^4	—	1·0	0·75	Spuren
S als Thiosulfat	16·1	12·85	3·6	14·3
S als Sulfid	—	—	—	—
Kieselsäure	—	—	5·6	5·25
Al^2O^3, Fe^2O^3	—	—	Spuren	Spuren

In einem Vortrage über die Lage der Sodafabrikation in England hebt auch Fletcher die Vorzüge des Chance'schen Verfahrens hervor und vergleicht auch von diesem Gesichtspunkte aus den Leblanc-Process mit dem Ammoniakverfahren. Nur dann würde für jenen eine ernstliche Gefahr vorliegen, wenn das Ammoniaksodaverfahren mit einer billigen Fabrikation von Chlorkalk combinirt würde (J. Soc. chem. Ind. 1887; Chem. Ind. Nov. 1887).

5. Aetznatron.

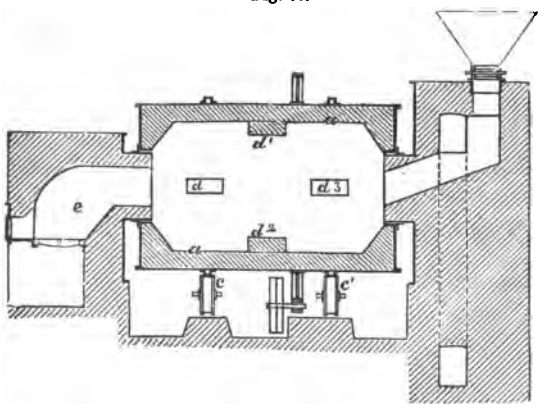
Ein Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien und Hydraten der alkalischen Erden von J. P. E. de Lalande in Paris (D. P. 41961) besteht darin, die Sulfide der Alkalien oder alkalischen Erden mit Zinkoxyd zu zersetzen. Das dabei entfallende Zinksulfid wird durch Rösten wieder in Zinkoxyd übergeführt. Das Zinkoxyd wird nun besonders reactionsfähig durch Behandlung desselben mit Aetzalkali, was in der Kälte oder Wärme oder durch Schmelzen geschehen kann. Dabei ist es nicht notwendig, soviel Alkali anzuwenden, dass sämtliches Zinkoxyd in Lösung geht; auch das im Ueberschuss über das Alkali vorhandene Zinkoxyd greift die Alkalisulfide leicht an. Man mischt z. B. 100 Tle. fein gepulverten, geglühten, reinen Galmei mit 150 bis 300 Tln. Natronlauge von 36° B. Diese Mischung wird unter Umrühren mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Hat man das Zinkoxyd aus dem im Verfahren gewonnenen Zinksulfid erhalten, so ist eine so lange Erhitzungsdauer nicht notwendig. Zu dieser Masse fügt man dann allmälig eine concentrirte Lösung von Schwefelnatrium, bis die Umsetzung des Sulfids in Aetznatron vollzogen ist. Aetzbaryt und Aetzstrontian kann

man gewinnen, indem man zu der aus Zinkoxyd und Natron bestehenden Masse so viel Schwefelbaryum oder Schwefelstrontium zusetzt, als zersetzt werden kann. Aus der vom Schwefelzink getrennten Lösung gewinnt man durch Krystallisation die alkalischen Erden.

Ch. Göttig hat ein neues Hydrat des Aetznatrons $NaHO + 2H^2O$ aus einer concentrirten alkoholischen Natronlösung bei 100° erhalten (Ber. 1887, 543).

Loewig in Breslau hat Neuerungen an dem Verfahren der Darstellung von Aetzalkali und Kohlensäure mittelst Alkalicarbonat und Eisenoxyd angebracht (D. P. 41 990). Nach dem D. P. 21 593 [1]) werden die Alkalicarbonate in geschlossenen Cylindern oder Retorten oder auch in offenen Oefen mit Eisenoxyd zersetzt. Es hat sich nun herausgestellt, dass eine reine (Ammoniak-) Soda verwendet werden muss; die Unreinheiten der Leblanc-Sodaasche verhindern die innige Mischung mit Eisenoxyd und veranlassen ein Schmelzen, wodurch das Entweichen der Kohlensäure beeinträchtigt wird. Es soll das Natriumbicarbonat des Ammoniaksodaprocesses auf Temperaturen von nicht über 300° erhitzt werden; es bildet dann ein feines, mit Eisenoxyd gut mischbares Pulver. Oder man verwendet eine Mischung von Mono- und Bicarbonat, die sich durch Erhitzen des Bicarbonats auf 80 bis 100° ergiebt, nachdem alles Ammoniak ausgetrieben worden ist. Oder das Bicarbonat des Ammoniaksodaprocesses wird direct mit Eisenoxyd vermischt und zunächst in einem geschlossenen Apparate erhitzt, um Ammoniak und Kohlensäure zu gewinnen; dann in einem offenen Ofen. Die Kohlensäure-Atmosphäre, welche beim Glühen die Mischung umhüllt, verhindert das rasche Fortschreiten der Reaction. Deshalb wird ein cylindrischer auf Rollen *c* und c^1 rotirender Drehofen *a* (Fig. 76) angewendet, dessen Chamotteausfütterung Vorsprünge *d*, d^1, d^2, d^3 besitzt, um die Beschickung zu heben und wieder fallen zu lassen. Durch den Ofen streichen kohlensäurearme heisse Gase, z. B. Gemische von gewöhnlichem Brenngase oder von Generatorgas mit überhitztem Wasserdampf.

Fig. 76.



G. Tauber in Dresden hat ein Verfahren zur Herstellung von Na-

[1]) Techn. chem. Jahrb. 5. 69.

trium-Ammonsulfit, Natriumsulfit und Natriumhydroxyd angegeben, welches gewissermaassen der Ammoniak-Sodaprocess ist, in welchem schweflige Säure an Stelle von Kohlensäure tritt. Bringt man Lösungen von Natriumsulfit und Ammonbisulfit oder von Natriumbisulfit und Ammonsulfit zusammen, so scheiden sich bei geeigneter Concentration Krystalle eines Doppelsalzes $2\,Na^2SO^3.(NH^4)^2S^2O^5+10\,H^2O$ aus. Auch beim Zusammentreffen beider neutralen Sulfite, wobei Ammoniak austritt, oder der sauren Sulfite, wobei schweflige Säure austritt, entsteht dies Doppelsalz, ja sogar wenn ein Sulfit durch ein Chlorid ersetzt wird. Man hat also die Entstehungsgleichungen:

1. $2\,Na^2SO^3+2\,NH^4HSO^3=2\,Na^2SO^3.(NH^4)^2S^2O^5+H^2O$
2. $4\,NaHSO^3+(NH^4)^2SO^3=2\,Na^2SO^3.(NH^4)^2S^2O^5+SO^2+2\,H^2O$
3. $2\,Na^2SO^3+2\,(NH^4)^2SO^3=2\,Na^2SO^3.(NH^4)^2S^2O^5+2\,NH^3+H^2O$
4. $4\,NaHSO^3+2\,NH^4.\,HSO^3=2\,Na^2SO^3.(NH^4)^2S^2O^5+2\,SO^2+3\,H^2O$
5. $4\,NaCl+6\,NH^4HSO^3=2\,Na^2SO^3.\,(NH^4)^2S^2O^5+4\,NH^4Cl+2\,SO^2+3\,H^2O$
6. $4\,NaCl+4\,(NH^4)^2SO^3=2\,Na^2SO^3.\,(NH^4)^2S^2O^5+4NH^4Cl+2\,NH^3$
7. $4\,Na^2SO^3+4\,NH^4Cl=2\,Na^2SO^3.\,(NH^4)^2S^2O^5+4\,NaCl+2\,NH^3+H^2O$
8. $6\,NaHSO^3+2\,NH^4Cl=2\,Na^2SO^3.\,(NH^4)^2S^2O^5+2\,NaCl+2\,SO^2+3\,H^2O$

Im Grossen verfährt man am besten nach Gleichung 5. und 6. Man leitet die berechnete Menge Ammoniak und schweflige Säure bis zur beginnenden sauren Reaction in abgekühlte gesättigte Kochsalzlösung. Das ausgeschiedene Doppelsalz wird durch Ausschleudern von anhängendem Chlorammonium befreit.

Durch Erwärmen auf 110° wird das Doppelsalz in Natriumsulfit umgewandelt, indem Ammoniak, schweflige Säure und Wasser entweichen. Letztere Gase werden wieder in Kochsalzlösung geleitet. Wenn das so gewonnene neutrale Natriumsulfit oder das Doppelsalz durch Kochen mit Kalkhydrat kaustificirt wird, so erhält man Aetznatronlauge neben unlöslichem Calciumsulfit, im zweiten Fall unter Entweichen von Ammoniak. (D. P. 43921.)

Man ist bisher nicht im Stande gewesen, Soda- oder Kalilaugen, welche stärker waren als 12° B., im Fabrikbetrieb vollständig zu kaustificiren. Auch die Arbeit unter Druck führt nicht zu dem gewünschten Resultat.

Herberts in Barmen erreicht nun die Kaustificirung concentrirter Alkalicarbonatlaugen durch Anwendung des Vacuums. Wenn dabei auch eine geeignete Temperatur beobachtet wird, dann gelingt es, sowol Soda- wie Potaschelaugen in der Stärke zwischen 18 bis 20° B. und selbst darüber zu kaustificiren. Das Verfahren bedingt jedoch, dass die Laugen nicht nur unter Vacuum kaustificirt werden, sondern man muss dieselben auch gleichzeitig in einem geschlossenen Apparat unter Vacuum filtriren. Nur dann wird vermieden, dass ein Teil der Aetznatronlaugen und des kohlensauren Kalkes sich wieder in kohlensaures Natron und Aetzkalk zurückzersetzt. Es ist auch von Wichtigkeit, dass nach dem Kaustificiren sowol der Eindampf- wie der Schmelzkessel unter Vacuum arbeiten. (D. P. 43492).

M. Honigmann in Grevenberg bei Aachen verwendet an Stelle der in dem Patent No. 36482 u. s. w.[1]) zum Zwecke des Schutzes von Kupfergefässen gegen die lösende Wirkung der Natronlauge genannten Stoffe auch die folgenden reducirenden Mittel: Magnesium, Aluminium, Mangan, Zink, Manganoxydul, Zinnoxydul, schwefligsaures Natron. (D. P. 40692).

Statistik.

1. Production an Steinsalz in Deutschland im Jahre 1886.

Staaten und Landesteile	Werke mit Production: für welche das benannte Material Hauptproduct ist.	Werke mit Production: auf welchen das genannte Material nur als Nebenproduct gewonnen wird	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
I. Preussen.				
Prov. Sachsen	1	3	190 675·362	901 719
Uebriges Preussen . . .	2	—	23 346·800	151 151
Zusammen Königreich Preussen	3	3	214 022·162	1 052 870
II. Württemberg	3	—	164 302 448	823 859
III. Uebrige deutsche Staaten	1	1	66 072·371	273 929
Zusammen Deutsches Reich	7	4	444 396·981	2 150 658
Im Jahre 1885	7	4	377 490 955	1 955 225

2. Production von Salzen aus wässriger Lösung im Jahre 1886.

Staaten und Landesteile	Werke mit Production im Laufe des Jahres: für welche das genannte Salz Hauptproduct ist	Werke mit Production im Laufe des Jahres: welche das genannte Salz nur als Nebenproduct gewinnen	An Mineralsalz und anderem Rohmaterial wurde zur Auflösung und als Einwurf verbraucht Tonnen zu 1000 kg	Die Production an den genannten Salzen betrug im Laufe des Jahres: Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert (ohne Steuer) ℳ
a) **Kochsalz** (Chlornatrium).					
I. Preussen.					
Prov. Sachsen . . .	6	2	14 801·0	116 104·882	2 575 810
„ Hannover . .	11	2	3 156·0	96 811·328	2 139 724
„ Westfalen . .	10	—	150·0	30 178·492	787 276
„ Hessen-Nassau	3	—	210·0	3 449·938	94 680
„ Rheinland . .	4	1	10 930·0	8 194·019	142 555
Uebriges Preussen .	2	1	3 255·0	16 198·450	325 637
Zusammen Königreich Preussen	36	6	32 502·0	270 937·109	6 065 682
II. Bayern	6	—	49·6	42 636·280	1 900 935
III. Württemberg . . .	6	—	21 236·0	30 809·094	802 038
IV. Baden	2	1	—	28 909·072	705 991
V. Hessen[2])	2	—	—	14 736·265	354 040

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 131. — [2]) Die dem Grossherzoglich Hessischen Fiscus gehörige Saline Theodorshalle bei Kreuznach ist auf preussischem Gebiete belegen und deshalb mit ihrer Production unter I. Preussen, Provinz Rheinland aufgeführt.

Staaten und Landesteile	Werke mit Production im Laufe des Jahres: für welche das genannte Salz Hauptproduct ist	Werke mit Production im Laufe des Jahres: welche das genannte Salz nur als Nebenproduct gewinnen	An Mineralsalz und anderem Rohmaterial wurde zur Auflösung und als Einwurf verbracht Tonnen zu 1000 kg	Die Production an den genannten Salzen betrug im Laufe des Jahres: Menge Tonnen zu 1000 kg	Die Production an den genannten Salzen betrug im Laufe des Jahres: Wert (ohne Steuer ℳ
VI. Braunschweig . . .	2	—	—	6 867·856	147 375
VII. Sachsen-Meiningen .	2	—	3 000·0	19 545·625	489 391
VIII. Elsass-Lothringen .	8	—	—	48 297·051	934 889
IX. Uebrige deutsche Staaten	7	—	400·0	16 746·966	387 637
Zusammen Deutsches Reich	71	7	57 187·6	479 485·318	11 787 978
Im Jahre 1885	71	6	50 314·8	461 291·542	11 751 344
b) **Glaubersalz.**					
I. Preussen.					
Prov. Sachsen . . .	2	2	—	2 583·650	78 790
„ Hannover . .	1	4	4 516·0	7 149·547	274 444
„ Westfalen . .	2	2	3 083·0	3 603·365	127 865
„ Rheinland . .	1	2	1 360·0	15 923·136	453 014
Uebriges Preussen .	3	2	12 579·0	17 067·647	552 335
Zusammen Königreich Preussen	9	12	21 538·0	46 327·345	1 486 448
II. Anhalt	—	4	unter „Chlorkalium“	3 665·175	160 669
III. Elsass-Lothringen . .	—	2	3 051·4	9 577	309 719
IV. Uebrige deutsche Staaten	3	—	7 982·0		124 207
Zusammen Deutsches Reich	12	18	32 571·4		2 081 043
Im Jahre 1885	10	22	30 529·4	60 459·334	2 683 210

3. Salzverbrauch im Deutschen Zollgebiet für das Etatsjahr 1886/87.

Absatz der deutschen Salzproductionsstätten: im Zollgebiet Tonnen	Absatz der deutschen Salzproductionsstätten: nach dem Auslande Tonnen	Absatz der deutschen Salzproductionsstätten: zusammen Tonnen	Einfuhr von fremdem Salz in das Zollgebiet Tonnen	Salzverbrauch[1]: zu Speisezwecken überhaupt Tonnen	Salzverbrauch[1]: zu Speisezwecken auf den Kopf kg	Salzverbrauch[1]: zu steuerfreien Zwecken Tonnen	Salzverbrauch[1]: zusammen Sp. 5 u. 7[1]) Tonnen	Salzverbrauch[1]: zusammen auf den Kopf kg
1	2	3	4	5	6	7	8	9
754 011	154 379	908 390	26 952	358 641	7·7	384 592	743 233	15·9

[1]) In den Spalten 5, 7 und 8 sind diejenigen Salzmengen aufgeführt, welche nach erfolgter Steuerabfertigung in den freien Verkehr getreten sind; die in letztgenannter Spalte aufgeführten Mengen stimmen mit den Summen der Spalten 1 und 4 deshalb nicht genau überein, weil die Zeit des Absatzes von den Salinen (vergl. Spalte 1) mit der Zeit des Uebertritts in den freien Verkehr vielfach nicht zusammenfällt.

4. Salzgewinnung im Deutschen Zollgebiet im Jahre 1886/87 nach den steueramtlichen Angaben.

Zoll- und Steuer-Directivbezirke	Zahl der Productionsstätten: Salzwerke mit bergmännischem Betrieb	Zahl der Productionsstätten: Salinen mit Siedesalzgewinnung	Zahl der Productionsstätten: Fabriken, in welchen Salz als Nebenproduct gewonnen wird	Gewonnene feste Salzproducte[1]): Kr. stallsalz Tonnen	Anderes Steinsalz Tonnen	Siedesalz Tonnen	Viehsalzlecksteine, Pfannenstein und andere feste Salzabfälle Tonnen	Zusammen Sp. 5—8 Tonnen
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dir.-Bez. Posen . .	1	1	—	—	20 213	14 790	172	35 175
„ Sachsen .	3	7	1	61 138	108 664	114 492	1 608	285 902
„ Hannover	1	12	2	—	20	95 465	6 412	101 897
„ Westfalen	—	9	1	—	—	33 845	219	34 064
„ Hessen-Nassau . .	—	2	—	—	—	2 976	17	2 993
„ Rheinland	—	1	3	—	—	7 034	—	7 034
Uebrige preuss. Dir.-Bezirke	1	—	1	—	752	1 716	—	2 468
Zusammen Preussen	6	32	8	61 138	129 649	270 318	8 428	469 533
Bayern	1	6	—	—	842	43 185	651	44 678
Württemberg	3	4	—	15	150 934	32 411	316	183 676
Baden	—	2	1	—	—	30 805	396	31 201
Hessen	—	3	—	—	—	15 884	—	15 884
Mecklenburg und Braunschweig . .	—	3	—	—	—	7 986	65	8 051
Thüringen u. Anhalt	2	6	—	42	81 544	36 976	1 357	119 919
Elsass-Lothringen .	—	8	—	—	—	55 831	—	55 831
Zusammen Deutsches Reich	12	64	9	61 195	362 969	493 396	11 213	928 773
Im Jahre 1885/86 .	11	64	10	69 547	294 651	477 893	12 210	854 301

5. Einnahme von Salz im deutschen Zollgebiet im Etatsjahre 1886/87.

Netto-Ertrag der Abgaben: an Salzsteuer 1000 ℳ	an Salzzoll 1000 ℳ	zusammen 1000 ℳ	auf den Kopf ℳ	Salzverwendung zu steuerfreien Zwecken: in d. Landwirtschaft: zur Viehfütterung 1000 kg	in d. Landwirtschaft: zur Düngung 1000 kg	in der Industrie: in Soda- und Glaubersalzfabriken 1000 kg	in der Industrie: in anderen Industriezweigen 1000 kg
1	2	3	4	5	6	7	8
40 214·5	2 545·3	42 759·8	0·92	103 390	3 027	225 067	53 108

[1]) Die Summen der hier nachgewiesenen Salzgewinnung stimmen mit dem Ergebnis der Bergwerks- und Salinenproductions-Uebersicht nicht überein, weil das Einwurfsalz von den Steuerbehörden nur beim Siedesalz in Rechnung gebracht wird, teilweis auch die Zeiträume der Aufstellung verschieden sind.

6. Ein- und Ausfuhr von Soda.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Soda, calcinirter	14 394	157 038	13 220	114 848
„ Soda, roher oder krystallisirter . .	5 302	55 817	12 161	61 009

XV. Kaliumverbindungen.

E. Pfeiffer erörtert die Verhältnisse der einzelnen Kalibergwerke und die geologische Beschaffenheit derselben, vornehmlich die des Magdeburger-Harzer Beckens, bezüglich seines Reichtumes an Kalisalzen. Nach der heutigen Sachlage dürfte Stassfurt mit seinen Umgebungen auch für die Zukunft den Schwerpunkt der Kaliindustrie abgeben; durch die in den letzten 10 Jahren ausgebreitete Production der Potasche nach dem Leblanc-schen Verfahren ist jedoch eine bedeutende Verschiebung im Consum des Chlorkaliums vor sich gegangen. Während früher mehr als 50 Proc. desselben der Fabrikation des Salpeters dienten, dürften gegenwärtig nur etwa 41·2 Proc. auf die letztere, 24·2 Proc. auf die Gewinnung der Potasche, 20·4 Proc. auf die Landwirtschaft und je 7·1 Proc. auf die Fabrikation des Kaliumchromates und sonstiger Kaliumsalze, z. B. Alaun, Kaliumchlorat, entfallen. Unter Hinzuziehung des Kainits nehmen in Anspruch: die Landwirtschaft 45 Proc., der Salpeter 28 Proc., die Potasche 17 Proc., das Kaliumchromat 5 Proc. und ein gleiches Quantum die sonstigen Kaliumsalze. Der Vertrieb der Kali- und Steinsalzwerke in der Nähe Stassfurts erreichte im Durchschnitt einen Jahresbetrag von 300 Millionen kg Steinsalz und 1 Milliarde kg Mutterlaugensalze, wobei 200 Millionen kg Kainit waren. Vom Kainit wurden $^9/_{10}$ direct der Landwirtschaft zugeführt, von dem restirenden Karnalit wurden 99 Proc. auf Chlorkalium verarbeitet. Gewonnen werden gegenwärtig im Jahre etwa:

125 000 000 kg	Chlorkalium,	10 000 000 kg	Glaubersalz,
8 000 000 „	Kalimagnesia,	10 000 000 „	Kieserit,
25 000 000 „	Düngesalze,	2 500 000 „	Bittersalz,
2 000 000 „	Kaliumsulfat für Düngezwecke,	9 000 000 „	Chlormagnesium,
		400 000 „	Brom,
20 000 000 „	Potasche,	120 000 „	Bromkalium.

Das Bromkalium wird fast ausschliesslich mittelst Bromeisens dargestellt. Der Absatz an Chlormagnesium und Kieserit hängt sehr von der jeweiligen Nachfrage ab; die Production an Glaubersalz könnte in Zukunft vielleicht um die Hälfte erhöht werden durch die von den Aschersleben er Kaliwerken eingeführten Eismaschinen, welche von der Unbeständigkeit der Winterkälte unabhängig machen. (Arch. Pharm. **25**, 70, Chem. Ind. 1888, 129.)

Aus einem Bericht über die Entwickelung der Stassfurter Industrie in den letzten 5 Jahren, von Borsche im Chem. Ind. 1888, 297 veröffentlicht, teilen wir das Folgende mit:

Zu den vorhandenen älteren, durch ein Syndicat verbundenen Schächten (das preussische und das anhaltische fiscalische Werk, Neustassfurt, Westeregeln, Aschersleben, Ludwig II.) ist ein siebenter, Gewerkschaft Hercynia in Vienenburg, gekommen und seit zwei Jahren dem Syndicate beigetreten mit einer Beteiligung von 4·8 Proc. an der Gesamtförderung. Die in Aschersleben durch Ersaufen des ersten Schachtes hervorgerufene Betriebsstörung, welche zwei Jahre angehalten hat, ist seit März dieses Jahres durch Inbetriebsetzung eines neuen Schachtes gehoben. Auf dem preussischen Werke sind zwei neue Schächte bis in's jüngere Steinsalz bereits niedergebracht, auf Ludwig II. ist gleichfalls ein neuer Schacht nahezu fertig gestellt. Diese Neuanlagen sollen nicht einer Vergrösserung, sondern wesentlich der Sicherstellung des Betriebes dienen, nachdem die letzte Katastrophe in Aschersleben allgemeine Beunruhigung hervorgerufen hatte.

Die im Entstehen begriffenen neuen Werke in Peissen (Solvay-Werke) Thiederhall und Jessnitz werden voraussichtlich im Laufe des Jahres noch nicht in Betrieb gesetzt werden können. Zu den vorhandenen chemischen Fabriken, welche in erster Linie die Darstellung des Chlorkaliums aus Carnallit betreiben, ist im Februar 1888 eine vom preussischen fiscalischen Werke neuerbaute gekommen, welche etwa ein Drittel der Carnallitförderung des betreffenden Werkes verarbeiten soll.

Die letzthin von der Firma Solvay & Co. eingereichten Patente auf trockene Verarbeitung des Carnallits (event. auch Kainits) verfolgen im wesentlichen den ersten schon 1861/62 von Dr. A. Frank eingeschlagenen Weg. Im wesentlichen sind noch die alten sogenannten Flammrohr-Pfannen (analog den Cornwallkesseln) in Benutzung, doch hat man schon längst durch Abdeckung der Pfannen eine weitere Ausnutzung des Abdampfes angebahnt. Auch die Feuerungsanlagen, meist auf Braunkohle berechnet, sind vielfach verbessert und in Halbgas- resp. vollständige Gasfeuerungen verwandelt worden.

Die Tagesverarbeitung an Carnallit betrug seit Mitte vorigen Jahres bis heute 55000 Ctr., ist aber bei der im Sommer stets etwas sinkenden Nachfrage zur Zeit (Juli 1888) auf 50000 Ctr. herabgesetzt. Die Preise des Chlorkaliums sind unverändert die seit Jahren von der Convention eingehaltenen von ℳ 13·40 resp. ℳ 13·60 per 100 kg und 80 Proc.

Die Darstellung schwefelsaurer Salze erfolgte bisher in Stassfurt ausschliesslich unter Verarbeitung von Kainit. Zu den bereits bekannten Methoden der Herstellung schwefelsaurer Kalimagnesia von Dupré, Precht, Borsche und Brönjes, Nahnsen ist keine neue getreten. Das Product schwefelsaure Kalimagnesia, ist in allen Fällen das gleiche, nachdem für den Verkauf feste Normen eingeführt sind, nämlich für sogenannte krystallisirte Waare ein Gehalt von 41 bis 42 Proc., für calcinirte 48 bis 50 Proc.

schwefelsaures Kali. Die Preise waren ℳ 7 resp. ℳ 8·50 pro 100 kg. Die Gesamtverarbeitung belief sich auf 3500 bis 4000 Ctr. Kainit pro Arbeitstag. Die Herstellung von schwefelsaurem Kali aus schwefelsaurer Kalimagnesia erfolgt durchweg durch Umsetzung der letzteren mit Chlorkalium auf nassem Wege. Die Gewinnung ist beschränkt durch das Interesse der Chlorkaliumfabriken, ihren Absatz an die Kalisulfat- (resp. Pottasche-) Fabriken nicht zu schädigen, doch hat neuerdings der Absatz nach dem Auslande für Düngezwecke etwas zugenommen.

In den anderen bekannteren Nebenfabrikaten des Stassfurter Districts: Kieserit, Bittersalz, Glaubersalz, Brom, sind technische Aenderungen in den betreffenden Fabrikationsverfahren nicht bekannt geworden.

Bezüglich der Marktlage ist speciell bei Glaubersalz zu bemerken, dass in Folge der hohen Salzsäure-Preise, welche für die Sulfatfabriken das Glaubersalz zu einem Nebenproduct herabgedrückt haben, die Glaubersalzproduction in Stassfurt vielfach nicht mehr lohnend geworden ist. Um so mehr hat sich neuerdings die Aufmerksamkeit der Techniker der Herstellung der Salzsäure und des Chlors aus Chlormagnesium zugewandt, sowohl innerhalb als ausserhalb Stassfurts. Zu den früheren Patenten von Weldon (Pechiney), Ramdohr und vielen anderen ist neuerdings das ebenfalls auf directe Herstellung von Chlor aus Chlormagnesium abzielende Verfahren Schlossing gekommen. Bisher ist es noch keinem der genannten Verfahren gelungen, in Stassfurt festen Fuss zu fassen.

Der praktischen Ausführung derselben stehen mannigfache technische Hindernisse noch entgegen, dem Pechiney'schen und Schlösing'schen Patent speciell der auch früher dem Deacon'schen Verfahren gemachte und wol nicht ganz unbegründete Einwand, dass das erhaltene Chlorgas zu verdünnt sei und der Herstellung starken Chlorkalkes Schwierigkeiten bereite.

Auch die Fabrikation von Pottasche scheint, dem Vorkommen des Rohmaterials folgend, in Stassfurt Fuss zu fassen. Zwar hat die nach dem Engel'schen Patent (Fällung des Doppelcarbonats von Magnesia und Kali durch Einleitung von Kohlensäure in eine Chlorkalium-Lösung, in welcher Magnesia suspendirt ist) arbeitende Société Anonyme die Arbeit wieder eingestellt, doch soll ein ähnliches Verfahren (unter Zuhilfenahme von Ammoniak, Patent Borsche-Brünjes) jetzt von den Vereinigten Chemischen Fabriken aufgenommen werden; eine Fabrik in grösserem Maassstabe ist in der Anlage begriffen.

E. J. Delsol in Paris hat Verbesserungen an dem Engel'schen Verfahren zur Darstellung von Kaliumcarbonat[1]) angegeben. (Engl. P. 15182 vom 22. November 1886 und D. P. 39903). Bei letzterem werden Mutterlaugen erhalten, welche ausser nicht umgewandelten Kaliumsalzen auch Magnesiumsalze enthalten. Diese Salze sind auf Kosten eines Teils der in den Process eingeführten Magnesia gebildet und stellen, da die Magnesia wieder

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 3, 131.

ersetzt werden muss, einen Verlust dar. Um die Mutterlaugen frei von Magnesia zu erhalten, wird den Kalisalzlösungen, welche in Verbindung mit Magnesiumoxyd, Hydroxyd oder Carbonat und freier Kohlensäure das Doppelsalz Kalium-Magnesiumcarbonat liefern sollen, von vornherein Natriumcarbonat oder Bicarbonat in dem zu bildenden Kaliumcarbonat äquivalenter Menge zugesetzt. Die Reaction verläuft alsdann nach folgender Gleichung:

$$2MgO + 2KCl + Na^2CO^3 + 3CO^2 + 5H^2O = 2[MgKH(CO^3)^2 + 4H^2O] + 2NaCl.$$

An Stelle des Magnesiumoxyds, Hydroxyds oder Carbonats kann von vornherein auch ein lösliches Magnesiumsalz angewendet werden, welches mit dem Kaliumsalz zugleich aufgelöst wird. Es können daher auch gleich Lösungen verwertet werden, welche durch Behandlung der Stassfurter Rohsalze (Carnallit, Kainit u. s. w.) mit Wasser gebildet werden. Die fremden, in diesen Lösungen enthaltenen Salze beeinflussen die Reaction nicht.

L. Hugounenq und J. Morel erhielten aus einer verschiedene Kalium- und Natriumsalze enthaltenden Lösung ein neues Natriumkaliumcarbonat. Die Krystalle bestanden aus 48·10 H^2O, 19·39 CO^2, 15·34 Na, 9·60 K, entsprechend $Na^3K(CO^3)^2 + 12H^2O$. Verff. halten dieselben indess für ein Gemisch isomorpher Salze. C. r. **106**, 1158.

W. Simon in Baltimore verwandelt nach dem Engl. P. 6463 v. 13. Mai 1886 Natriumchromat in Kaliumbichromat, indem der Lösung desselben eine Mineralsäure und dann Chlorkalium zugesetzt wird. Ein Teil Kaliumbichromat krystallisirt beim Erkalten aus. Das Chlornatrium wird durch Aussalzen entfernt, und die Mutterlauge liefert dann noch eine neue Krystallisation von Kaliumbichromat.

Huggenberg in Chemnitz hat ein Verfahren zur Darstellung von Nitriten der Alkalien und alkalischen Erden unter gleichzeitiger Gewinnung der Chromate, Manganate und Arseniate derselben angegeben (D. P. 43690). Nitrate von Basen, welche die entstehenden Sauerstoffsäuren des Chroms, Mangans, Arsens, zu binden vermögen, und die entsprechenden niederen Oxydationsstufen der genannten Elemente zusammen werden erhitzt. Bei diesem Process müssen die salpetersauren Salze mindestens in einer solchen Menge vorhanden sein, dass einem Molecül des Nitrates nur 1 Atom Sauerstoff entzogen zu werden braucht, um die zur Oxydation nötige Sauerstoffmenge zu liefern, dass also der Reactionsprocess des Nitrates bei der Nitritbildung stehen bleibt und nicht bis zur Bildung der freien Base des betreffenden Nitrates fortschreitet. Durch Anwendung solcher Basen, welche mit den gebildeten Säuren des Chroms, Mangans und Arsens unlösliche Salze geben, gelingt die Trennung der gebildeten Producte besonders leicht. Werden Bariumhydrat, Mangansuperoxyd und salpetersaures Kali gemäss der Gleichung $Ba(OH)^2 + Mn\,O^2 + K\,NO^3 = K\,NO^2 + Ba\,Ma\,O^4 + H^2O$ zusammengeschmolzen, so entsteht Kaliumnitrit und Bariummanganat. Man verwendet einen gewissen Ueberschuss von Nitrat. Durch Auslaugen der grünen Schmelze mit Wasser löst sich das Nitrit und unzersetzte Nitrat, es wird nach der Filtration durch eingeleitete Kohlensäure von etwa ge-

löstem Bariumhydroxyd getrennt. Durch fractionirte Krystallisation lässt sich das Nitrat vom Nitrit trennen.

Der ungelöste mangansaure Baryt kann als grüne Farbe benutzt oder in Permanganat übergeführt werden, indem man das Bariummanganat mit einer Lösung von Alkalicarbonat unter Einleiten von Kohlensäure kocht. Man erhält so eine Lösung von Alkalipermanganat und einen Niederschlag von Bariumcarbonat mit Mangansuperoxyd. Das Bariumcarbonat wird durch Glühen im Wasserdampfstrom wieder in Bariumhydrat verwandelt und kann von neuem dem Process zugeführt werden.

Nach der Gleichung $2Ba(OH)^2 + Cr^2O^3 + 3KNO^3 = 3KNO^2 + 2BaCrO^4 + 2H^2O$ entsteht Bariumchromat und Kaliumnitrit, die durch Auslaugen mit Wasser und Krystallisation von einander und von dem überschüssigen Salpeter getrennt werden. Aus dem Bariumchromat kann man reine Chromsäure oder andere Chromate erhalten. Man kann Chromeisenstein und dgl. mit Kalkhydrat und einer genügenden Menge Salpeter schmelzen, um Nitrit und Nitrat neben Calciumchromat zu erhalten. Durch Digestion der Lösung mit den Carbonaten oder Sulfaten des Bleies, Kupfers etc. entstehen unlösliche Chromate, Carbonate oder Sulfate, während das Nitrit und Nitrat in Lösung bleibt und rein gewonnen wird.

Gemäs der Gleichung $3CaO + As^2O^3 + 2NaNO^3 = 2NaNO^2 + Ca^3(AsO^4)^2$ erhält man Nitrit und unlösliches Calciumarseniat.

H. J. Mark & Co. in Hamburg hat ein Verfahren zur Darstellung von sulfophosphorsauren Salzen des Kaliums und Ammoniums angegeben. (D. P. 39 548). Neutrales Kalium- (Ammonium-) sulfat wird in festem gepulvertem Zustande mit concentrirter Phosphorsäure von 50 bis 54 Proc. P^2O^5-Gehalt bei deren Siedetemperatur (etwa 150°) in molecularem Verhältnis behandelt. Es bildet sich ein saures Phosphat und saures Sulfat, und beide Salze verbinden sich zu einem Doppelsalze. Man erhitzt die Phosphorsäure und rührt das Sulfat in diese hinein. Die erst dickflüssige Masse wird ganz dünnflüssig und zeigt Neigung zu erstarren. Die Masse wird auf Platten ausgegossen, und der erstarrte Salzkuchen wird gepulvert. Derselbe bildet ein ausgezeichnetes Düngesalz.

Zur Herstellung von Kaliumjodat empfiehlt Soltsien, Jod mit überschüssigem Kaliumpermanganat und Wasser zu verreiben und das Gemisch im Wasserbade zu erhitzen. Neben Kaliumjodat bildet sich Mangansuperoxyd und vielleicht auch die Verbindung KH^2MnO^{10} neben Kaliumhydroxyd. (Pharm. Ztg. **32**, 659).

Um Salpeter im Kaliumchlorat nachzuweisen, schlägt Scholvien vor, das Chlorat zu erhitzen, bis das zurückbleibende Chlorid geschmolzen ist. Die wässerige Lösung der Schmelze darf nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure durch Jodzinkstärkelösung nicht bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt, sondern höchstens leicht gebläut werden. (Pharm. Centralh. 1887, 533).

Schwarz empfiehlt dagegen, 1 g $KClO^3$ mit 2 g Aetzkali, etwas Zink

und Eisenfeile in einem Reagircylinder mit 5 cbcm Wasser zu übergiessen das Glas mit Curcumapapier zu überdecken und vorsichtig zu erwärmen. Tritt nach 3 Minuten keine Braunfärbung des Curcumapapiers durch Ammoniak ein, so enthielt das Chlorat weniger als 0·05 Proc. Kaliumnitrat. (Pharm. Ztg. 1887, 637).

Statistik.

1. Production von Kali- und Magnesiasalzen aus wässeriger Lösung in Deutschland.

Staaten und Landesteile	Werke mit Production im Laufe des Jahres: für welche das genannte Salz Hauptproduct ist	Werke mit Production im Laufe des Jahres: welche das genannte Salz nur als Nebenproduct gewinnen	An Mineralsalz und anderem Rohmaterial wurde zur Auflösung und als Einwurf verbraucht Tonnen zu 1000 kg	Die Production an den genannten Salzen betrug im Laufe des Jahres: Menge Tonnen zu 1000 kg	Die Production an den genannten Salzen betrug im Laufe des Jahres: Wert (ohne Steuer) ℳ
1. Chlorkalium.					
I. Preussen. Prov. Sachsen	11	—	471 976·0	76 264·141	10 120 158
Uebriges Preussen . .	1	4	206·0	420·679	57 902
Zusammen Königreich Preussen	12	4	472 182·0	76 684·820	10 178 060
II. Anhalt	11	—	211 115·3	37 451 642	5 088 861
Zusammen Deutsches Reich	23	4	683 297·3	114 136·462	15 266 921
Im Jahre 1885	23	4	647 190·8	107 253·440	14 675 773
2. Chlormagnesium.					
I. Preussen	—	2	8·0	527·500	15 900
II. Anhalt	—	4	unter „Chlorkalium“	12 534·574	152 547
Zusammen Deutsches Reich	—	6	8·0	13 062·074	168 447
Im Jahre 1885	—	4	7·0	11 994·070	137 792
3. Schwefelsaures Kali.					
I. Preussen	4	3	30 607·0	15 975·881	2 519 388
II. Anhalt	—	2	unter „Chlorkalium“	1 270·505	161 250
Zusammen Deutsches Reich	4	5	30 607·0	17 246·386	2 680 638
Im Jahre 1885	5	6	44 297·0	18 149·497	2 957 994
4. Schwefelsaure Kalimagnesia.					
I. Preussen	—	5	32 813·0	23 433·651	1 120 603
II. Anhalt	—	3	16 803·5	5 611·610	436 018
Zusammen Deutsches Reich	—	8	49 616·5	29 045·261	1 556 621
Im Jahre 1885	—	7	42 992·0	27 207·487	1 418 813
5. Schwefelsaure Magnesia.					
I. Preussen	—	9	55·0	15 476·873	82 396
II. Anhalt	—	8	unter „Chlorkalium“	7 516·912	102 966
Zusammen Deutsches Reich	—	17	55·0	22 993·785	185 362
Im Jahre 1885	—	17	50·0	24 601·010	252 951

2. Ein- und Ausfuhr von Potasche und Salpeter.
Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Potasche	16 697	113 426	13 495	97 029
„ Chilisalpeter	1 992 766	46 661	1 811 147	28 815
„ Kalisalpeter	16 292	31 235	14 800	44 481

3. Förderung von Abraumsalzen in Deutschland im Jahre 1886.

Abraumsalze	Werke m. Production		Menge in Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	für welche das benannte Mineral Hauptproduct	auf welchen das benannte Mineral als Nebenproduct gewonnen wird		
a) Kainit.				
I. Preussen.				
Prov. Sachsen	—	4	175 719 400	2 425 125
II. Uebrige deutsche Staaten	—	2	64 701·884	1 097 889
Zusammen Deutsches Reich	—	6	240 421·284	3 523 014
Im Jahre 1885	1	3	242 281·408	3 718 566
b) Andere Kalisalze.				
I. Preussen.				
Prov. Sachsen	5	—	502 371·299	5 255 789
II. Uebrige deutsche Staaten	2	—	202 478·089	2 496 444
Zusammen Deutsches Reich	7	—	704 849·388	7 752 233
Im Jahre 1885	5	1	678 662·493	7 411 066
c) Bittersalze (Kieserit, Glaubersalz etc.) . .	—	3	13 849·808	113 206
Im Jahre 1885	—	2	4 207·300	37 639
d) Boracit	—	6	144.400	52 172
Im Jahre 1885	—	5	139·965	67 127

XVI. Ammoniak.

S. H. Croll in London hat Neuerungen an Apparaten zur Destillation von Ammoniakflüssigkeit und dgl. angebracht. (Engl. P. 15391 v. 25. Nov. 1886.) Beim Concentriren von Ammoniakflüssigkeit und dgl. fliesst die Lösung in eine Reihe übereinandergesetzter Aufnahmegefässe, welche in einem verticalen Destillircylinder sich befinden. Das unterste Gefäss ist mit einem Abfluss versehen. Unterhalb des Destillirapparates ist die Feuerung, deren rauchfreie Verbrennungsgase über die Oberfläche der Flüssigkeit streichen. Wenn die entwickelten Dämpfe absorbirt werden sollen, so gelangen Gase und Dämpfe zunächst in einen zweiten Raum, wo sie mit dem Absorptionsmittel in Berührung kommen. Event. wird dabei ein Exhaustor angewendet

T. B. Fogarty in Brooklyn beschreibt in den Engl. P. 13746 und 13747 v. 11. Oct. 1887 Verfahren und Apparate zur Fabrikation von Ammoniak und Ammoniumsulfat. Das Verfahren betrifft die bekannte Ueberführung des atmosphärischen Stickstoffs in Cyanide und die Entwickelung von Ammoniak aus letzteren. Ein Gemisch von Luft und Dampf wird durch glühende Kohle getrieben. Das stickstoffreich gewordene Gas wird dann durch einen Ueberhitzungsapparat in eine auf Weissglut erhitzte Retorte geleitet, welche gepulverte Kohle und Alkali enthält. Eine Schnecke führt der Retorte beständig alkalisirte Kohle zu, welche auf ihrem Wege abwärts stets auf Stickstoff und Dampf trifft. Die entstandenen Cyanide und Cyanate werden durch den Dampf gleich wieder zersetzt in Ammoniak, Kohlenoxyd und -bioxyd und Alkali. Die Gase gelangen erst in eine Hydraulik, wo sich feste, mitgerissene Teile absetzen, dann in Condensatoren und Scrubber.

Der Erfinder will ferner zuerst Ammoniumcarbonat oder dessen Componenten durch die Verbrennung von alkalisirter Kohle in einer Atmosphäre von Luft, Dampf und Stickstoff erzeugen und dann das entstandene Ammoniumcarbonat aus den Gasen durch Gips absorbiren. Zu diesem Zweck wird ein auf Horden befindliches Gemisch von Gips und Sägespänen angewendet. (Alles bekannt.)

Emil Meyer in Berlin hat ein Verfahren zur Erzeugung von Ammoniak aus Melasse-Rückständen, ohne dieselben zu verkohlen, unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxalsäure und Alkalisalzen angegeben. (D. P. 43335.) Melasse wird mit dem gleichen Gewicht trocknem Kali- oder Natronhydrat erhitzt und bei 180 bis 220° geschmolzen. Ohne Schäumen findet eine gleichmässige Ammoniakentwickelung statt, während die organische Substanz zum grössten Teil mit dem Alkali oxalsaures Salz bildet. Die Menge des zugesetzten Alkalis soll das 8- bis 20fache des in der Melasse bereits vorhandenen Alkalis ausmachen, je nach der Menge der organischen Stoffe der Melasse. Die Schmelze wird aufgelöst und die Oxalsäure mit Kalk ausgefällt oder durch Eindampfen zum Teil als Natriumoxalat gewonnen. Die Mutterlauge hiervon wird wie jede Melasseasche auf Potasche, Soda etc. weiter verarbeitet. Das Alkali gelangt nach der Kausticirung wieder in den Betrieb zurück. Die Kausticirung kann in den dünnen Entzuckerungslaugen ausgeführt werden. Diese werden nach gehöriger Anreicherung an Aetzalkali in Dreikörper-Verdampfapparaten eingedampft und dienen dann zum Verschmelzen der Melasserückstände. Zum Kausticiren kann der bei der Entzuckerung des Kalksaccharats im Ausscheidungsverfahren etc. erhaltene Aetzkalk benutzt werden.

Leberecht Tralls in Schellenken bei Dux will (D. P. 41352 v. 27. Jan. 1887) das Ammoniak aus Brennmaterialabfällen auf Kohlenhalden gewinnen. Den Brennmaterialabfällen oder den noch nicht gerösteten Alaunerzen wird 1 Proc. Gips beigemengt, welcher bei der Verbrennung das sich bildende Ammoniak binden soll. Die aus dem Rückstand gewonnene Lauge

wird eingedampft. Das Product soll als wirksames Düngemittel benutzt werden. Zur Gewinnung von Ammoniakalaun wird die Lauge eingedampft, bis sich Gips ausscheidet. Die von diesem abgezogene Lauge wird dann weiter eingedampft, bis Ammoniakalaun auskrystallisirt.

Will. Frederick Nast in London gewinnt Ammoniak aus Dünger und anderen organischen Stoffen. (D. P. 40980). Wenn Dünger (dessen Cellulosestoffe zur Papp- und Papierfabrikation verwendet werden sollen) mit Kalk erhitzt wird, so gelingt es nicht, den gesamten Stickstoff in Form von Ammoniak auszutreiben. Auch wenn die Operation mehrfach wiederholt wird und die Behandlung im Autoclaven bei einem Druck von 8 Atm. vorgenommen wird, erhält man nicht mehr als etwa die Hälfte des vorhandenen Stickkoffs in Form von Ammoniak. Der Verfasser hat nun gefunden, dass aller Stickstoff des Düngers als Ammoniak in einer einzigen Operation ausgetrieben wird, wenn die Masse ausser mit Kalk (5 Proc.) noch mit 2 Proc. Chlornatrium erhitzt wird.

Wenn Kalkphosphate mit Schwefelsäure behandelt werden, so entsteht neben fast unlöslichem Calciumsulfat lösliches Monocalciumphosphat. Um einen Teil der Schwefelsäure nützlicher zu verwenden, combinirt E. Solvay die Fabrikation des Superphosphats mit der von Ammoniaksalzen. Man lässt Ammoniak auf das Monocalciumphosphat einwirken, wobei Dicalciumphosphat und Ammoniumphosphat entstehen, beides Salze von hohem Agriculturwert. Wenn man alle Phosphorsäure an Ammoniak binden will, so wird das Dicalciumphosphat wiederum mit Schwefelsäure behandelt. Man kann noch mehr Ammoniak in das Endproduct einführen, da ja Calciumsulfat sich mit Ammoniumcarbonat umsetzt. Engl. P. 8723 v. 3. Juli 1886.

Knublauch in Ehrenfeld bei Köln sucht die Cyanverbindungen des Leuchtgases nach dem D. P. 41939 folgendermaassen zu gewinnen. Bei der Anwendung fester Gasreinigungsmassen, Gemischen von Eisenverbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden, wird dem Gase relativ viel Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, wenig Cyan entzogen, dessen Gewinnung wegen seiner relativ geringen Menge schwierig ist. K. hat nun gefunden, dass die Absorption anders verläuft, wenn das Gas durch eine Flüssigkeit streicht, welche Alkali und suspendirtes Eisenoxyd oder dgl. enthält. In diesem Falle bilden sich selbst bei grossem Ueberschuss von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure mit grosser Energie Ferrocyanverbindungen, welche gleich in Lösung gehen, während die Affinität des Schwefelwasserstoffs zum Eisen gegenüber der des Cyans anscheinend schwächer wird, so dass nur geringe Mengen Schwefelwasserstoff (und Kohlensäure) absorbirt werden. Das Verhältnis des absorbirten Cyans zum absorbirten Schwefelwasserstoff ist ein ganz bestimmtes, nur abhängig von dem Verhältnis des vorhandenen Alkalis und Eisens, nicht von den relativen Mengen der Gase. Die cyanhaltigen Gase (Leuchtgas, Hochofengase) werden nun mit einer Flüssigkeit (Wasser oder Salzlösung) in innige Berührung gebracht, welche einen oder mehrere der unter Gruppe A neben

einem oder mehreren der unter Gruppe B näher bezeichneten Stoffe, oder bei genügendem Ammoniakgehalte der Gase einen oder mehrere Körper der Gruppe B allein, gelöst oder suspendirt enthält:

Gruppe A: Alkalien, Ammoniak (Gaswasser), alkalische Erden, Magnesia und die kohlensauren Salze der genannten Basen.

Gruppe B: Eisen, Mangan und Zink, sowie die künstlichen und natürlich vorkommenden Oxyde, Hydrate und Carbonate dieser Metalle.

Hierbei sollen auf je 1 Mol. in den Gasen enthaltenes Cyan annähernd 1 Mol. Alkali, Erdalkali (Magnesia) oder deren Carbonate mit weniger als 1 Mol. der unter B genannten Metallverbindungen, oder bei Erzen oder Metallen selbst eine der geringeren Reactionsfähigkeit entsprechende grössere Menge neben annähernd 1 Mol. Alkali verwendet werden.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Ammoniak (kohlensaurem), Salmiak, Salmiakgeist	9 838	12 592	7 854	11 617
„ Ammoniak, schwefelsaurem	339 260	610	365 584	1 521

XVII. Alkalische Erden.

Die unter Anwendung von Alkalicarbonat dargestellten Carbonate der Erdalkalien enthalten immer Kali, welches durch Wasser nicht ausgewaschen werden kann. Durch schwaches Glühen solcher alkalihaltigen Erdalkalicarbonate bis zum Zusammensintern der Masse, wobei das die Unlöslichkeit der Alkalien bedingende, erst bei höheren Temperaturen flüchtige Constitutionswasser (dagegen noch keine Kohlensäure) ausgetrieben wird, kann man nach C. Heyer in Dessau (D. P. 35797) die Alkalien vollkommen aufschliessen und in Wasser leicht löslich machen. Die Aufschliessung der Alkalien ist angeblich so vollständig, dass das Verfahren sich zur raschen und äusserst genauen analytischen Ermittelung des Alkaligehaltes in künstlich dargestellten Erdalkalicarbonaten eignet.

Es ist bekannt, dass Schwefelbarium sich mit Wasser in Bariumsulfhydrat und Barythydrat zerlegt; jedoch gelingt die Trennung beider Körper von einander wegen der verhältnismässig grossen Löslichkeit des Barythydrats nur sehr unvollkommen. Wackenroder in Köthen versetzt nun die Schwefelbariumlösung mit einer dem Barythydrat äquivalenten Menge Zucker, dann erfolgt die Trennung des Barythydrats (als Saccharat) vom Bariumsulfhydrat fast vollständig. Bariumsulfat wird mit Kohle reducirt, und die durch Auslaugen der Masse mit heissem Wasser gewonnene Lauge von Bariumhydroxyd und Bariumsulfhydrat wird mit Melasse so lange ge-

kocht, bis das Bariumsaccharat sich vollständig abgeschieden hat. Dies wird von der Bariumsulfhydratlösung getrennt und in kochendem Wasser mit Kohlensäure zersetzt. Aus der dabei resultirenden Zuckerlösung werden geringe noch vorhandene Mengen Bariumsaccharat mit Magnesia oder Magnesiumcarbonat zersetzt, worauf in der Wärme noch mal mit Kohlensäure saturirt wird. Hierbei geht etwas Magnesiumcarbonat in Lösung, wodurch der Baryt vollständig ausgefällt wird. Die Bariumsulfhydratlösung, welche auch die Nichtzuckerstoffe der Melasse enthält, wird eingedampft und in Retorten verkohlt. Unter Entweichen von Schwefelwasserstoff bleibt wesentlich Kohle, Bariumcarbonat und Alkalicarbonat. Letzteres wird durch Wasser ausgelaugt. Wegen des Kohlegehaltes eignet das Bariumcarbonat sich vorteilhaft zur Gewinnung von Aetzbaryt. Man erhält also nach diesem Verfahren das Bariumcarbonat in zwei getrennten, der Zerlegung des Bariumsulfids durch Wasser entsprechenden Partien, nämlich (zu etwa 45 Proc. des angewendeten Sulfids) bei der Saturation des Saccharats und (zu etwa 55 Proc. des angewendeten Sulfids) bei der Calcination der Schlempe. (D. P. 41154). Das Patent ist auf die Darstellung von Bariumcarbonat gerichtet. Das für diesen Zweck offenbar umständliche Verfahren soll vermutlich zur Melasseentzuckerung dienen, bei welcher die Anwendung von Bariumverbindungen bekanntlich nicht ohne Bedenken ist.

E. F. Trachsel in London combinirt die Darstellung von Natrium- oder Kaliumcarbonat mit der von Strontium- oder Bariumhydoxyd. Engl. P. 3406 vom 10. März 1886. Ein inniges Gemisch von Natriumsulfat und Strontium-(Barium-)sulfat und Kohle wird durch Erhitzen reducirt. Die Masse wird dann mit heissem Wasser ausgelaugt. Aus der Lösung krystallisirt dann Strontiumhydroxyd:

$$Na^2S + SrS + 2H^2O = 2NaHS + Sr(OH)^2.$$

Die Mutterlauge wird weiter eingedampft, worauf beim Abkühlen nahezu alles Strontium (Barium-)hydroxyd ankrystallisirt. Die jetzt bleibende Lösung von Natriumsulfhydrat wird mit Kohlensäure behandelt. Der dabei entwickelte Schwefelwasserstoff wird entweder in schweflige Säure umgewandelt oder in Schwefel, indem derselbe durch einen Claus-Ofen geleitet wird.

Nach dem Verfahren von R. Schneider in Dresden wird das aus Bariumcarbonat mittelst kohlenstoffhaltiger Körper erschmolzene flüssige Bariumoxyd sogleich aus dem Schmelzraum in einen kühleren Raum abgezogen und einem Dampfstrome ausgesetzt, um es vor der Berührung mit Kohlensäure vollkommen zu schützen, seine Umsetzung in Barythydrat vorzubereiten und es so zu befähigen, sich sofort in Wasser einführen und vollständig ablöschen zu lassen. Die Zuführung des Dampfstromes erfolgt auf einem Abziehherde, welcher sich an die Mitte des durch Generatorgase erhitzten länglichen symmetrisch gebauten Flammschmelzofens anschliesst; dem Abziehherde gegenüber liegt geneigt der Vorwärmschacht, auf welchem das in den Schmelzofen einzuführende Reductionsgemisch durch die abziehenden Flammen vorerhitzt wird. Bei Verarbeitung von Baryt-Saturations-

schlamm, welcher neben Bariumcarbonat geringe Mengen Bariumsulfat enthält, sollen dem Reductionsgemisch Metalloxyde (Eisenstein oder dergleichen) zugesetzt werden, um durch Bildung von Metallsulfiden die Gewinnung eines schwefelfreien Bariumhydroxydes zu sichern, oder es soll durch Anwendung von Wassergas der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff ausgeschieden werden. (D. P. 42468).

G. DE BECHI in Paris benutzt Bariumthiosulfat allein oder gemischt mit Farbstoffen zur Herstellung eines seidenartigen Ueberzuges auf Papier und Geweben, indem derselbe mit einem Klebmittel, wie Gelatine, auf Papier oder Gewebe gedruckt wird. (D. P. 41342).

E. LÖVINSOHN in Doebeln i. S. und M. STRIEGLER in Spora bei Meuselwitz gewinnen Aetzstrontian aus dem Strontianschlamm der Melasseentzuckerung, welcher nach dem wiederholten Glühen und Auslaugen des Strontianscheideschlammes zurückbleibt und ein sonst wertloses Abfallproduct bildet. Die procentische Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Schlammes liegt zwischen 8—10 Proc. Schwefelsäure, 5—10 Proc. Sand und Kieselsäure, 0·2—1 Proc. Kohlensäure, 5—9 Proc. Thonerde und Eisenoxyd, 35—40 Proc. Strontiumoxyd, 20—30 Proc. Calciumoxyd, 7—15 Proc. Wasser. Man kocht denselben mit Salmiaklösung, wobei unter Entwickelung von Ammoniak alle säurelöslichen Strontium- und Calciumverbindungen mit Ausnahme ganz geringer Mengen von Carbonaten gelöst werden, filtrirt das Gemisch durch Filterpressen, leitet in das Filtrat Kohlensäure und gleichzeitig das beim Kochen mit Salmiak sich entwickelnde Ammoniak, wodurch Strontium und Calcium als Carbonate ausfallen. Man erhielt in 71·42 Proc. (vom Rückstand) gemischten Carbonaten 60·17 Proc. $SrCO^3$ und 39·83 Proc. $CaCO^3$. Man brennt das Gemisch und trennt das entstandene Strontiumoxyd durch Auslaugen von schwer löslichem Calciumoxyd. Um auch das im Schlamme enthaltene Strontiumsulfat mit in Lösung zu bringen, reducirt man es zu Schwefelstrontium, indem man den Schlamm vor der Behandlung mit Salmiak mit Kohle glüht. Das Schwefelstrontium setzt sich mit Salmiak in Strontiumchlorid und Schwefelammonium um; aus dem letzteren entwickelt sich bei der späteren Saturation mit Kohlensäure Schwefelwasserstoff, welcher entweicht. Der beim Saturiren sich zurückbildende Salmiak dient zur Zersetzung neuer Mengen Schlamm, es findet also ein stetiger Kreislauf der Hilfsstoffe statt. (D. P. 43344).

VON MALTZAN in Doberan setzt den Kalk kalkhaltiger Rohphosphate in Calciumsulfat oder -sulfit um (D. P. 40687), indem die kaustisch gebrannten Phosphorite u. s. w. oder Thomas-Schlacken gepulvert und mit Magnesiumsulfat oder -sulfit in einer dem Gehalt an freiem Kalk entsprechenden Menge innig gemischt werden.

Zur Darstellung von wasserfreiem Magnesiumchlorid versetzt man bekanntlich die wässrige Lösung mit Chlorammonium und verdampft dieselbe. Das zurückbleibende Ammonium-Magnesiumchlorid giebt erst Wasser, dann bei 460° Ammoniumchlorid aus. HEMPEL hat nun gefunden,

dass wasserhaltiges Magnesiumchlorid auch durch Erhitzen in einem Strome von Salzsäure entwässert werden kann. Er empfiehlt deshalb, zur Darstellung desselben im Grossen zwischen einem Sulfatofen und den Condensationseinrichtungen für die Salzsäure einen passenden Abdampfofen für das Magnesiumchlorid einzuschalten (Ber. **21**, 897).

Cochrane und Bramley in Middlesborough stellen aus Chlorcalciumlösung Chlormagnesium und andere Producte her. (Engl. P. 15498 v. 27. Nov. 1886.) Gewässertes Magnesiumcarbonat wird in eine Reihe von geschlossenen Gefässen gebracht, durch welche Chlorcalciumlösung fliesst, während zugleich Kohlensäure in das Gemisch gepresst wird. Es bildet sich Magnesiumchlorid, und Calciumcarbonat wird gefällt. Die Lösung von Magnesiumchlorid wird zur Darstellung von Salzsäure, Chlor und Magnesia benutzt, das gefällte Calciumcarbonat wird calcinirt und dann zur Zersetzung von Salmiak benutzt. Das in diesem Verfahren benutzte gewässerte Magnesiumcarbonat wird durch Behandlung von Natriumbicarbonat mit Magnesia erhalten.

Nach dem Engl. P. 13762 v. 27. Oct. 1886 von Bramley und Cochrane wird einer Lösung von Alkalibicarbonat oder Ammoniumsesquicarbonat Magnesia zugesetzt, und die Mischung wird erwärmt und gerührt. Indem sich Alkalimonocarbonat, bezw. auch Ammoniak bildet, scheidet sich das gewässerte Magnesiumcarbonat aus. Die Operation wird in geschlossenen Gefässen ausgeführt.

Bohlig in Eisenach und Heyne in Leipzig stellen sogenannte Magnesia-Kohle und Salzsäure nach dem D. P. 39566 folgendermaassen her. Chlormagnesium-Abfalllauge wird mit einer bestimmten Menge groben Raspelholzspänen oder groben Sägespänen gemengt. Das feuchte Gemisch wird in Retorten unter Luftabschluss nach und nach zur dunklen Rotglut erhitzt, bis die Gasausströmung beendet oder eine Probe derselben mit Salmiakgeist keine weisse Nebel mehr erzeugt. Die ausströmenden sauren Dämpfe werden leicht zu Salzsäure verdichtet. Die vollkommene Spaltung des Chlormagnesiums in Magnesiumoxyd und Salzsäure bei verhältnismässig niedriger Temperatur ist nur zu erreichen, wenn Menge bezw. Concentration der Lauge so gewählt wird, dass die resultirende Magnesia-Kohle nicht wesentlich mehr als 40 Proc. Magnesiumoxyd enthält. Andernfalls findet, auch selbst bei starker Erhitzung, nur partielle Zersetzung statt. Die nach dieser Methode hergestellte Magnesia-Kohle enthält das Magnesiumoxyd in reiner, höchst verteilter und daher wirksamster Form incorporirt, hydratisirt sich mit Wasser leicht und vollständig und dient zur Wasserreinigung statt der bisher verwendeten Magnesiahydratspäne als Fällmasse zur Reinigung des Kesselspeisewassers. Eine andere geeignete Verwendung dieser Magnesia-Kohle findet statt zur Klärung und Entfärbung von Flüssigkeiten, als Ersatz der Tierkohle u. s. w.

Alex. Feldmann in Linden bei Hannover hat ein billiges Verfahren zur Darstellung von Fluormagnesium angegeben. (D. P. 41717.) Chlor-

magnesium in concentrirter wässeriger Lösung setzt sich in der Wärme mit Fluorcalcium um. Die Temperatur wird nicht bis zur Zersetzung des Chlormagnesiums gesteigert; nur gegen Ende des Processes kann dies geschehen. Die erstarrte Masse wird mit Wasser aufgeweicht, mit Salzsäure dis ausgeschiedene Magnesia in Lösung gebracht und das unlösliche Fluormagnesium ausgewaschen. Etwa zurückgebliebenes unzersetztes Fluorcalcium lässt sich durch Schlämmen absondern.

M. von Maltzan in Doberan behandelt ge nahlene Thomas-Schlacke mit einer dem Kalkgehalt entsprechenden Menge Magnesiumcarbonat kalt oder warm. Dadurch geht der Kalk der Schlacke in Carbonat über. Es wird nun abermals Kohlensäure eingeleitet, bis das abgeschiedene Magnesiahydrat wieder in Carbonat übergegangen ist. Man kann auch so verfahren, dass man die Thomas-Schlacke mit Magnesia, gebranntem Dolomit oder Magnesit oder den entsprechenden Hydraten mischt und dann Kohlensäure einleitet. Dieses Magnesiumcarbonat soll zur Reinigung von Effluvien dienen. Durch den Phosphorsäuregehalt desselben wird der Dungwert der Ausscheidungen erhöht. (D. P. 39177.)

XVIII. Thonerde.

Die Chemische Fabrik Goldschmieden (H. Bergius & Co.) entfernt aus eisenhaltigem Thon, Bauxit, Feldspath und Flussspath das Eisen auf die Weise, dass diese Stoffe in der Glühhitze der gleichzeitigen Einwirkung eines Stromes von Kohlenoxyd oder Wasserstoff und von Chlor, Brom, Jod oder der entsprechenden Haloidsäure ausgesetzt werden. Dadurch wird zunächst das Eisen als flüchtiges Haloid ausgetrieben. Durch Weiterführung der Einwirkung kann auch die etwa vorhandene Thonerde in sublimirbares Chlorid übergeführt werden. Anstatt das zur Reduction nötige Kohlenoxyd besonders darzustellen, kann man die Entstehung des letzteren durch Mischen der Materialien mit Kohle und Darüberleiten von geringen Mengen atmosphärischer Luft bewirken; oder man mischt die Materialien mit Kohle, glüht und leitet in die Retorten etc. Kohlensäure und Chlor. Letzteres kann auch durch Salzsäure ersetzt werden, doch geht in diesem Falle die Reaction nicht so schnell vor sich, wie bei Anwendung von Chlor. Anstatt einen Chlorstrom anzuwenden, können auch die eisenhaltigen Körper mit Kohle und einem Salz, welches leicht Chlor bezw. Salzsäure abgiebt, gemischt werden, so dass die zur Eisenchloridbildung nötigen Bestandteile im statu nascendi auf das Eisen einwirken. An Stelle des Kohlenoxyds kann Wasserstoff treten. Hatte man die Thonerde mit anderen Salzen, z. B. Kochsalz, gemischt, so erhält man als Sublimat die entsprechenden Doppelverbindungen. (D. P. 40393.)

Ein von K. Bayer in Tentelewa bei St. Petersburg angegebenes Verfahren zur Darstellung von Thonerdehydrat und Alkalialuminat

gründet sich auf die Thatsache, dass sich eine in gewöhnlicher Weise aus Bauxit u. dgl. erhaltene Aluminatlösung zu zersetzen beginnt, wenn man unter fortwährender Bewegung der Flüssigkeit durch freiwillige Zersetzung ausgeschiedenes oder durch Kohlensäure gefälltes Thonerdehydrat einbringt, und dass diese Zersetzung innerhalb bestimmter Zeiträume so weit fortschreitet, bis die Menge der molecularen Mengen von Al^2O^3 und Na^2O sich wie 1 zu 6 verhalten. Hier bleibt die Zersetzung stehen. Angenommen, das Atomverhältnis in der ursprünglichen Aluminatlauge sei 1 zu 1·8, wie dies gewöhnlich der Fall, so werden sich bei Behandlung der Aluminate mit Thonerdehydrat etwa $^3/_4$ der vorhandenen Thonerde abscheiden, während $^1/_4$ in Lösung bleibt.

Das abgeschiedene Thonerdehydrat stellt, wie das durch Kohlensäure in der Hitze gefällte, einen pulverig krystallinischen Niederschlag dar, der sich sehr gut waschen lässt und in Schwefelsäure leicht löst. Als Vorzug hat diese Abscheidung vor der durch Kohlensäure bewirkten den Umstand voraus, dass etwa in der Lösung vorhandene Kieselsäure und Phosphorsäure nicht mitgefällt werden, wie dies dort der Fall ist. Die Abscheidung des Thonerdehydrats bis zum stationären Verhältnis erfolgt möglichst vollständig nur in der Kälte; das Erwärmen der Aluminatlaugen bis nahe zur Siedhitze fällt fort. Ebenso fällt der Verbrauch an Kohle zur Erzeugung des Kohlensäuregases sowol als auch zum Betriebe der Maschinen fort, die dazu dienen, das erzeugte Gas durch die zu saturirenden Lösungen zu drücken.

Die alkalische Lösung wird, nachdem sie von dem Thonerdehydrat getrennt ist, in geeigneten Abdampfapparaten auf eine möglichst hohe Concentration gebracht und direct wieder mit Bauxit eingedampft und calcinirt. Die in der Lauge noch in geringer Menge vorhandene Thonerde stört dabei in keiner Weise. Auch diese Operation bringt bedeutende Vorteile mit sich. Beim Glühen des Bauxits mit Soda darf man das Verhältnis beider nur so wählen, dass die molecularen Mengen der im Bauxit enthaltenen Sesquioxyde ($Al^2O^3 + Fe^2O^3$) sich zum Natron (Na^2O) der Soda sich wie 1 zu 1 bis höchstens 1 zu 1·2 verhalten. Nimmt man mehr Soda, so wird ihre Kohlensäure nicht vollständig ausgetrieben, und das Vorhandensein von kohlensaurem Natron in der Aluminatlösung bedingt leichtere Zersetzbarkeit derselben, während bei weniger Soda die Aufschliessung des Bauxits unvollständig wird. Löst man die nach dem Glühen der vorhin erwähnten Mischung von Soda und Bauxit erhaltene Masse in Wasser auf, so scheidet sich bald beim Auflösen ein Teil des Thonerdehydrats aus, so dafs im günstigsten Falle nur etwa 75 Proc. der im Bauxit vorhandenen Thonerde zur Verwertung kommen. Wenn man aber dem zum Auflösen der calcinirten Masse bestimmten Wasser vorher noch etwa 30 Proc. des in derselben enthaltenen Natrons als kaustisches Natron zusetzt und dann mit der Auflösung beginnt, so findet keine Zersetzung statt, und man erhält die ganze aufgeschlossene Thonerde in Lösung.

Bei der Dissociationsmethode kann man nun gleich von vornherein so

viel Natron der Mischung beigeben, dass beim Auflösen die gesamte Thonerde in Lösung bleibt; denn da kein kohlensaures Natron zugegen, ist auch keine Kohlensäure auszutreiben, und die Uebelstände, die bei Anwendung von überschüssiger Soda entstehen, können hier nicht eintreten. Aus eben dem Grunde, weil keine Kohlensäure auszutreiben, ist die Masse in weniger als der Hälfte der Zeit fertig, als sie im anderen Falle benötigt; sie braucht hier nur gut durchgeglüht zu werden, um gar zu sein. Es ergiebt sich daher auch hier wiederum Ersparnis an Anlage sowol als auch an Kosten und Arbeitskräften.

Eine Aluminatlösung, die das normale Aluminat enthält, in welchem Thonerde und Alkali im Aequivalentverhältnis von 1 : 1 stehen, ist nur wenig haltbar, und sehr bald beginnt auch ohne Einwirkung der Kohlensäure der Luft sich Thonerdehydrat pulverig abzuscheiden, und einmal eingeleitet, geht diese Zersetzung weiter, bis schliesslich das Aequivalentverhältnis von Thonerde zu Alkali in der Lösung wie 1:6 geworden ist.

Diese Zersetzung erfolgt nicht momentan bis zum angedeuteten Punkte, sondern erfordert eine verhältnismässig lange Zeit. Diese letztere ist teilweise abhängig von der Menge des den Lösungen beigegebenen Thonerdehydrats, der Temperatur und der mechanischen Bewegung. Nur Thonerdehydrat und vielleicht isomorphe chemische Verbindungen, nicht aber andere pulverförmige Körper, z. B. Glaspulver und Quarzsand, vermögen die Thonerde sofort abzuscheiden. Das sich auf diese Weise abscheidende Thonerdehydrat hat die Zusammensetzung $Al^2O^3 \cdot 3H^2O$. (D. P. 43977.)

Statistik.

1. Production von Alaun im Deutschen Reich.

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product darstellen		Zur Auflösung oder als Einwurf wurde verbraucht in Tonnen zu 1000 kg	Die Production betrug im Laufe des Jahres 1886	
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		Menge in Tonnen zu 1000 kg	Wert (ohne Steuer) in ℳ
a) **Schwefelsaure Thonerde.**					
I. Preussen	4	1	1 657·0	6 985·615	645 051
II. Sachsen	2	1	255·0	3 721·742	381 271
III. Uebrige deutsche Staaten	2	1	3 941·0	8 756·064	736 763
Zusammen Deutsches Reich	8	3	5 853·0	19 463·421	1 763 085
Im Jahre 1885	7	3	7 999·0	20 313·128	1 883 602
b) **Alaun.**					
I. Preussen	4	—	364·0	1 213·681	158 334
II. Sachsen	—	2	269·0	688·282	93 175
III. Uebrige deutsche Staaten	1	3	178·0	1 321·474	165 947
Zusammen Deutsches Reich	5	5	811·0	3 223·437	417 456
Im Jahre 1885	4	6	3 362·0	3 879·791	524 964

2. Ein- und Ausfuhr von Alaun.
Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
von Alaun (Thonerdealaun), auch gebranntem[1])	4 343	96 746	4 562	91 752

XIX. Glas.

1. Geschichtliches und Chemie des Glases.

Geschichtliches vom Pressglas giebt A. Schmidt. Sprechs. 1887, S. 219, 237, 253. Rauter, Altchinesisches Presshohlglas. Sprechs. 87, 320. Ueber die Herstellungsarten des Hohlglases. Sprechs. 87, 529. Carl Friedrich, die Stylgesetze des Glases. Sprechs. 87, 619 ff.

H. Schwarz macht weitere Mitteilungen (Verh. V. f. Gew. 1887, S. 90—249) über Technik und Geschichte der Mosaikglasfabrikation. Es werden die Sätze zur Herstellung der verschiedenen Normalgläser, welche die nötige Härte besitzen und wetterbeständig sind, angegeben,[2]) die Trübungen solcher Gläser durch Zusatz von Zinnoxyd, Tricalciumphosphat, Kryolith, Antimon- und Arsensäure und die Färbungen derselben durch Zusatz der verschiedensten Färbemittel ausführlich beschrieben, welchen Erörterungen sich noch Versuche zur Darstellung der sog. Goldgrundgläser anschliessen.

Nach O. Schott (Verh. V. f. Gew. 1887, 799) wird das Mattwerden des Glases vor dem Gebläse durch Anwendung eines Thonerde haltigen Quarzes vermieden. — Aus Versuchen von E. Hussak geht hervor, dass es möglich ist, aus gewissen Gläsern monoklines $CaSiO^3$ auszuscheiden. Sprechs. 1887, S. 882.

Für die Herstellung von Tafel- und Kathedralglas ist es am besten, weiches Wasser zum Bespritzen und Aufbewahren der Wallstöcke anzuwenden. Sprechs. 1887, S. 721.

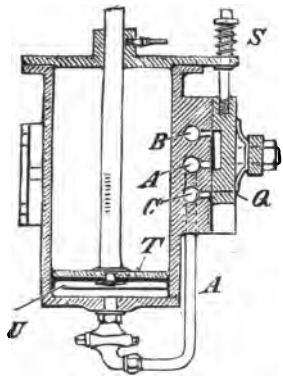
2. Formgebung und Verzierung.

Eine Einrichtung zum Reguliren des Dampfes beim Blasen von Glas mittelst comprimirter Luft beschreibt die Société Appert Frères. (D. P. 40346): Man erhöht beim Blasen den Druck dadurch allmälig, dass man durch wiederholtes Treten auf das Pedal S den Schieber Q auf- und abbewegt und dadurch den Raum U abwechselnd je mit dem Behälter für comprimirte Luft und mit dem zu blasenden Gegenstand in Verbindung setzt, so dass

[1]) Darunter auch: Natriumaluminat, Chloraluminium, und künstliche (aus Kyrolith dargestellte) schwefelsaure und essigsaure Thonerde. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 159.

der Druck in letzterem allmälig steigt bis zur Grösse des Druckes der comprimirten Luft im Behälter. Der Inhalt des Raumes *U* kann durch Verschieben des einstellbaren Kolbens *T* verändert werden. Durch Rohr *A* steht der Raum *U* mit dem Raum unter dem Schieber in Verbindung, während *B* nach dem Accumulator und *C* nach der Glasmacherpfeife führt.

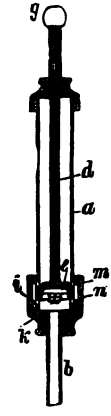
Fig. 77.



R. E. Donovan, F. Hazlett und J. Johnston bringen (D. P. 42230) eine Einrichtung an einer mit der Glasbläserpfeife verbundenen Luftpumpe an, um den Druck nach beendetem Blasen aufzuheben. Die nach dem Hochziehen in der Kammer *a* (Fig. 78) und der Pfeife *b* vorhandene atmosphärische Luft wird einerseits durch den auf dem unteren Ende von *b* gefangenen Glasklumpen und andererseits durch Niederdrücken der Kappe *g h* der hohlen Kolbenstange *d* in *a*, *h* und *d* eingeschlossen und hierauf durch Abwärtsbewegen des Kolbens *e* verdichtet und in die weiche Glasmasse hineingepresst. Nach Vollendung des betreffenden Gegenstandes entfernt der Arbeiter seine Hand von dem Knopf *g*, worauf die verdichtete Luft, deren Spannung durch die Hitze des geschmolzenen Materials vermehrt wurde, die Kappe *f g* hebt und durch die Löcher *f* der Hülse *g h* entweicht, so dass Druckausgleich der Innen- und Aussenseite des gefertigten Gegenstandes hergestellt wird.

Fig. 78.

Fig. 79.



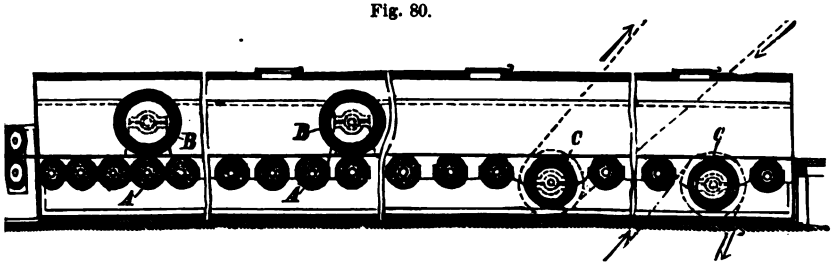
Bei einer Abänderung (Fig. 79) wird dieser Druckausgleich durch den Kolben *e* bewirkt, indem dieser nahe dem Ende seines Niederganges *m* eine Lochreihe der Kammer *a* passirt, welche durch die Vertiefung der Muffe *k* und eine zweite Lochreihe *n* der Kammer *a* mit der Pfeife *b* in Verbindung steht.

Die von Emile Picard (D. P. 42036) construirte Ausgleichgallerie zum continuirlichen Kühlen eines Glasbandes von unbegrenzter Länge ist aus isolirenden Bändern gebildet, innerhalb welcher ein aus den Tischrollen *A*, den Richtwalzen *B*, den Zugwalzen *C* und aus Polirwalzen bestehender Fördertisch aufgestellt ist. Sie steht mit einem Glasauswalzapparat in Verbindung, welcher ohne Unterbrechung am besten durch einen Wannenofen mit flüssigem Glas beschickt wird.

Bei einer Vorrichtung von Leop. de Dordlodot (D. P. 39959, Fig. 81) dient die Vorwärmkammer *A* dazu, um die aufgeschnittenen Glascylinder *C* vor-

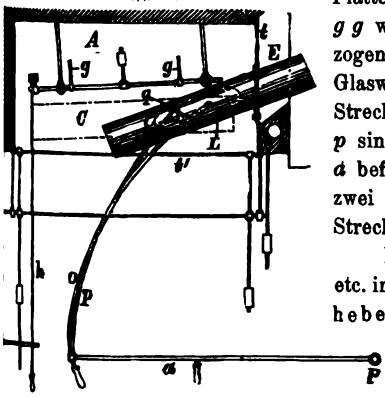
zuwärmen, bevor sie in den Streckofen *E* eingeschoben werden. Der Glascylinder *C* wird in *A* mittelst zweier Halter *g g* in der punktirten Stellung

Fig. 80.



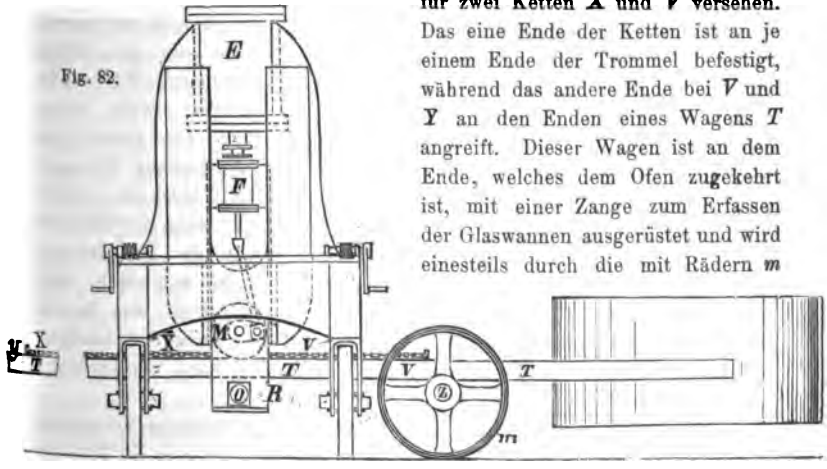
aufgehängt. Ist er genügend angewärmt, so werden die Tür t^1, welche nach aussen führt, und die Tür *t* nach dem Vorwärmer geöffnet, dann wird eine Platte *L* unter *C* geschoben, und die Halter *g g* werden mittelst des Hebels *h* zurückgezogen, so dass die nunmehr frei auf *L* liegende Glaswalze mittelst der Stangen *o p q* in den Streckofen *E* geschoben werden kann; *o* und *p* sind an der um Pfosten *P* drehbaren Stange *d* befestigt. Die Vorwärmkammer wird durch zwei kleine Feuerungen und durch die vom Streckofen übertretende Wärme geheizt.

Fig. 81.



Die Société des manufactures de glaces etc. in Brüssel hat einen Apparat zum Herausheben und Einsetzen der Glaswannen construirt. (D. P. 40718). Bei demselben ist die Trommel *M* mit Rillen für zwei Ketten *X* und *V* versehen. Das eine Ende der Ketten ist an je einem Ende der Trommel befestigt, während das andere Ende bei *V* und *Y* an den Enden eines Wagens *T* angreift. Dieser Wagen ist an dem Ende, welches dem Ofen zugekehrt ist, mit einer Zange zum Erfassen der Glaswannen ausgerüstet und wird einesteils durch die mit Rädern *m*

Fig. 82.



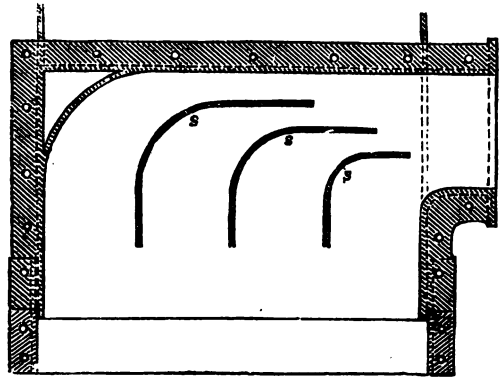
versehene Achse *Z* getragen, andernteils dadurch gestützt, dass die Schenkel *T* in dem Zwischenraum zwischen der Trommel *M* und einer darunter liegenden Walze *O* hindurchgehen. Walze *O* und Trommel *M* liegen in einem Rahmen *R*, welcher an einem Kolben sitzt, der im Cylinder *E* durch Dampf, Wasser oder Luft passend auf- und abbewegt werden kann. Auf diese Weise kann der linke Teil von *T* auf- und niederbewegt werden. Durch zwei kleine Kolben, welche in dem Cylinder *F* sich verschieben, wird die Trommel *M* gedreht, wodurch der Wagen *T* vor- oder rückwärts bewegt wird.

Bei der Herstellung solcher Pressglasgegenstände, welche eine im Verhältnis zur Mundöffnung erweiterte Innenhöhle haben, will Jul. Fahdt, nach dem D. P. 42892, Kerne aus Gyps, plastischer Kohle, Metalllegirung, Kalk oder Kreide anwenden. Dieselben werden dann hinterher durch Auflösen, Zertrümmern, Schmelzen oder Verbrennen entfernt. Der Kern ist mit einem heb- und senkbaren Halter versehen, zu dessen Hebung und Senkung wieder ein verschiebbarer gebogener Riegel dient.

Haller & Berthold beschreiben (D. P. 40914) eine Maschine zum Aufreihen von Perlen. — Ein Sandstralgebläse zur Bearbeitung kleinerer Gegenstände, z. B. um kleine Gussteile von dem anhaftenden Formsand frei zu putzen, construirte A. Guttmann (D. P. 41270). Die Gegenstände werden in eine rotirende hohle Trommel, die siebartig durchlöchert ist, um das Hindurchfallen des Sandes zu gestatten, gegeben; durch einen hohlen Zapfen oder durch eine Düse an der Stirnwand wird der Sand eingeblasen.

Derselbe beschreibt (D. P. 42301) eine Neuerung an Sandstralgebläsen, das Anbringen der Leitcurven *s* (Fig. 83) in der Düse, wodurch der Windstrom auf die ganze Düsenbreite gleichmässig verteilt werden oder eine von einem Ende der Düse bis zum anderen Ende ganz gleichmässig abnehmende Wirkung des Windes erzielt werden soll. Die gleichmässig abnehmende Wirkung des Windes ist erforderlich, wenn der Tisch, auf dem die zu blasenden Teile aufgestellt sind, sich dreht, also die weiter von der Drehachse entfernten Teile sich mit einer grösseren Geschwindigkeit unter der Düse fortbewegen als die in der Nähe der Drehachse befindlichen.

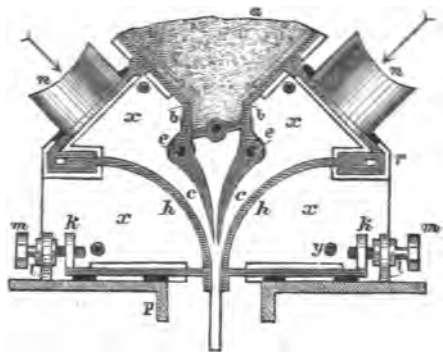
Fig. 83.



Auch Barnewitz construirte (D. P. 40722) eine ähnliche Vorrichtung (Fig. 84) Bei dieser werden die Sandtrichterspitzen *cc*, welche in der Mitte des

Windtrichters zwischen zwei Stirnwänden *x x* liegen und sich um die Achsen *e* drehen, mittelst dieser durch die Stirnwände verlängerten Achsen *e e* von aussen durch darauf montirte Hebel gedreht und durch Schraubenbolzen in jeder Stellung festgehalten. Auf diese Weise kann der Sandtrichter enger und weiter gestellt werden. In analoger Art besteht der Windtrichter oder die Winddüse aus zwei zwischen zwei Stirnwänden *x* beweglich eingelagerten Wandungen *h h*, welche mittelst Schrauben *m m* bewegt werden. Die Schrauben *m* werden in Knaggen *l l* gehalten und greifen in Schraubenmuttern *k k* ein, die an den Windtrichterwandungen *h h* sich befinden, so dass bei Rechts- oder Linksdrehen dieser Schrauben *m m* diese Wandungen sich einander nähern oder von einander entfernen und dadurch die Winddüse verengern oder erweitern. Der Sand fällt aus dem Behälter *a*, während der Wind durch die Röhren *n* zuströmt.

Fig. 84.



Eine Neuerung im Verfahren zur Herstellung von Brillengläsern giebt H. Lenfant an (D. P. 42569).

Ein Verfahren zum Verbinden von Glas, Porcellan und Marmor mit Metall beschreibt (D. P. 43113) André Romberg-Nisard. Dasselbe besteht darin, dass man die Stelle des Glases, welche mit dem Metall verbunden werden soll, auf die in der Spiegelfabrikation bekannte Weise versilbert, auf diese Versilberung auf galvanoplastischem Wege Kupfer niederschlägt und dann das Metall mit Zinnlegirung auf das Kupfer auflötet. Man kann auch das Glas mit einer Platinschicht überziehen, und zwar auf die bekannte Weise, oder indem man das mit Platinchlorür überzogene Glas erhitzt. Ist die Platinschicht gut aufgetragen, so kann man die galvanische Verkupferung weglassen und direct auf das Platin löten. Das gleiche Verfahren kann zum Verbinden von Marmor und Porcellan mit Metall verwendet werden.

G. J. Atkins giebt (D. P. 39956) ein Verfahren zum Verzieren von Glas etc. unter Zuhilfenahme einer lichtempfindlichen Schicht. Die Fläche wird z. B. mit einer Ammoniumbichromat enthaltenden Gelatinelösung überzogen, dann wird das Muster aufgelegt und das Ganze der Einwirkung des Lichts ausgesetzt. Nach der Belichtung wird die Gelatineschicht mit Leinölfirniss oder einem anderen, einige Zeit klebrig bleibenden Firniss überzogen, und dann wäscht man die Firnissschicht mit Wasser; sie löst sich hierdurch an den Stellen los, welche über den nicht belichteten und daher in Wasser noch löslichen Teilen der Gelatineschicht

liegen. An den anderen Stellen bleibt ein klebriger Ueberzug, welchen man mit Farben oder Schmelzfarben einstäubt, um durch Trocknen oder Brennen das Muster zu erhalten. Man kann auch die Platte mit Korkmehl bestäuben und dann dem Sandgebläse aussetzen; das auf dem in Firniss hergestellten Muster haftende Korkmehl schützt die darunter liegende Fläche vor dem Angriff des Sandstrales. Will man das Aetzverfahren durch Säure zur Anwendung bringen, so bestäubt man die klebrigen Stellen mit einer Masse, die von der Säure nicht angegriffen wird. Eine Modification des Verfahrens besteht darin, dass man die Glasplatte oder dergl. erst mit einer in Wasser unlöslichen Firniss- oder Asphaltschicht und dann erst mit der lichtempfindlichen Substanz überzieht. Nach der Belichtung wird die Gelatineschicht wiederum mit Leinölfirniss überzogen und mit Wasser, dann aber noch mit einem Lösungsmittel für die zuerst aufgetragene Asphaltschicht abgewaschen. Diese Schicht wird dann nur an den Stellen gelöst, wo dieselbe durch die unlöslich gewordene lichtempfindliche Masse nicht geschützt ist. Der klare Grund kann dann z. B. geätzt werden.

Zur Herstellung von irisirendem Glase verfährt man nach dem Pol. Notizbl. **42**, 44 wie folgt: Zinnchlorid wird in einem Ofen bis zum beginnenden Verdampfen erhitzt und das zu irisirende Glas hineingebracht. Tiefere Farbentöne werden durch Zusatz von Barium- oder Strontiumnitrat hervorgebracht. Das betr. Glas befindet sich dabei noch am Hefteisen in Händen des Bläsers.

Mit Draht gegittertes Glas wird nach einem in Frankreich patentirten Verfahren derartig hergestellt, dass auf eine genau in der Hälfte der herzustellenden Tafelstärke gegossene Lage Glas das betr. Gitter aufgelegt, die zweite Lage darauf gegossen und durch Walzen die Vereinigung beider Hälften bewirkt wird (Sprechs. 1887, S. 245).

Ueber Satz und Schmelze einiger Glassorten (Sprechs. 1887, S. 513).

Neue Lichter und Farben auf Glas beschreibt R. Zsigmondi, Sprechs. 1888, 70 ff. Friedheim.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an grünem und anderem naturfarbigen gemeinen Hohlglas (Glasgeschirr) .	3 099	598 883	7 507	535 666
„ weissem Hohlglas, ungemustert etc. mit Ausnahme der Uhrgläser . . .	4 067	147 706	4 422	132 467
„ Fenster- und Tafelglas, grün, halb und ganz weiss, ungeschliffen etc. .	19 355	37 894	13 219	29 729
„ Spiegelglas, rohem, ungeschliffenem .	28 958	2 524	29 827	2 189
„ Tafel- (Fenster-) und Spiegelglas, geschliffenem etc. mit Ausnahme des belegten	2 506	29 582	719	26 899

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Tafel- (Fenster-) und Spiegelglas, belegtem aller Art	963	36 958	955	36 381
„ gepresstem, geschliffenem, polirtem, abgeriebenem etc. Glas mit Ausnahme der Uhrgläser etc.	4 465	32 167	4 267	28 530
„ farbigem und bemaltem etc. Glas mit Ausschluss der ungefassten Brillengläser und Lorgnons	6 501	7 933	6 180	6 351

XX. Thonwaaren.

1. Rohmaterialien, Vorbereitung derselben.

Ein von Seger (Thonind. Z. 1887, S. 526) untersuchter Thon aus den Gruben v. H. Rühle in Cölln bei Meissen enthält 61·03 Proc. Thonsubstanz, 37·79 Proc. Quarz, 1·18 Proc. Feldspathreste. Die Zusammensetzung der Thonsubstanz erwies sich zu 44·78 Proc. SiO^2, 0·65 Proc. TiO^2, 38·91 Proc. Al^2O^3, 1 Proc. Fe^2O^3, 0·62 Proc. CaO, 14·11 Proc. H^2O und organische Substanz. Dieselbe ist ausgezeichnet plastisch, brennt sich rein weiss und kann als vorzügliches Material für die Erzeugung reinen weissen Steingutes bezeichnet werden.

Feuerfester Thonschiefer von Neurode, Grafschaft Glatz, hat die Zusammensetzung 55·73 Proc. SiO^2, 42·69 Proc. Al^2O^3, 0·37 Proc. Fe^2O^3, 0·28 Proc. CaO, 0·23 Proc. MgO, 0·50 Proc. K^2O, 0·43 Proc. Glühverlust, ist also ein thonerdereiches, flussmittelarmes Material von der Formel $19·0(Al^2O^3 + 0·49\ SiO^2) + RO$. Es ist den besten bekannten feuerfesten Materialien (z. B. Rakonitzer Chamotte) anzureihen. Thonind. Z. 1887, S. 581.

Thon von Tiefenfucha, die beste Varietät des bekannten Göttweiger Thonvorkommens in Nieder-Oesterreich ist nach Bischof, Thonind. Z. 1887, 182, reichlichst bindend und ausgezeichnet feuerfest. Er brennt sich bei 1000° ziemlich weiss, bei 1500° dunkel, und seine durchschnittliche Zusammensetzung ist 33·64 Proc. Al^2O^3, 48·23 Proc. SiO^2, 0·28 Proc. MgO, 0·05 Proc. CaO, 1·59 Proc. Fe^2O^3, 1·30 Proc. K^2O, 0·15 Proc. S, 14·63 Proc. Glühverlust, also der Formel $7·21\ (Al^2O^3 + 1·65\ SiO^2) + RO$ entsprechend.

Ueber Thon aus den Gruben von Otto Franke in Meissen berichtet Seger: das rohe Material bestand aus 28·08 Proc. Thonsubstanz, 2·58 Proc. Feldspathreste und 69·74 Proc. Quarzsand; die Totalanalyse ergab 88·07 SiO^2, 8·18 Al^2O^3, 0·30 Fe^2O^3, Spuren CaO, 0·60 K^2O, 3·23 H^2O und organ. Substanz. Der geschlämmte Thon ergab 40·07 Proc. Thonsubstanz, 2·68 Proc. Feldspathreste, 57·25 Proc. Quarzsand. Er wird von Seger wegen seiner Bildsamkeit, seines hohen Quarzgehaltes, der weiteren Zusatz von Sand unnötig macht, und des Vermögens, sich weiss zu brennen für die Steingut-

fabrikation empfohlen. Ein anderer Thon desselben Vorkommens ergab, nach Adam, bei 120° getrocknet: 76·85 Proc. Thonsubstanz, 2·46 Proc. Feldspathreste, 20·69 Proc. Quarzsand und eine Zusammensetzung von 58·77 Proc. SiO^2, 28·81 Proc. Al^2O^3, 0·71 Proc. Fe^2O^3, 0·28 Proc. CaO, 0·17 Proc. MgO, 0·44 Proc. Alkalien, 11·03 Proc. H^2O und organische Substanz; er wird für Majolica- und Steingutfabrikation, besonders zur Herstellung feuerfesten Materials empfohlen.

Ueber die Einwirkung der Wärme auf verschiedene Thonsorten und die Zusammensetzung derselben, veröffentlicht Le Chatellier C. r. **104**, 1443, die folgenden Bemerkungen: Beim Erhitzen der Thone tritt im Augenblicke der Entwässerung eine Verlangsamung der Erwärmung ein, die je nach der Art der Thone verschieden ist. Diese werden von ihm in folgende Gruppen eingeteilt: 1. Halloysitgruppe: $2\,SiO^2 \cdot Al^2O^3 \cdot 2\,H^2O$ + aq, Verlangsamung der Temperaturzunahme zwischen 150 und 200°, dann bei 700°, plötzliche Beschleunigung bei 1000°. 2. Allophangruppe: $SiO^2 \cdot Al^2O^3$ + aq: Verlangsamung zwischen 150° und 220°, Beschleunigung bei 1000°. 3. Kaolingruppe: $2\,SiO^2 \cdot Al^2O^3 \cdot H^2O$ Verlangsamung gegen 770°, schwache Beschleunigung gegen 1000°. 4. Pyrophyllitgruppe: $4\,SiO^2 \cdot Al^2O^3 \cdot H^2O$ erste wahrnehmbare Verlangsamung bei 700°, zweite weniger deutlich bei 880°. 5. Montmorillonitgruppe: $4\,SiO^2 \cdot Al^2O^3 \cdot H^2O$ + aq: Erste Verlangsamung bei 200°, zweite bei 770°, dritte bei 950°. In diese keine Uebergänge zeigenden Gruppen sollen sich alle Thone einordnen lassen. Die beobachteten Erscheinungen führt Verf. auf die Gegenwart freier SiO^2 und Al^2O^3 in denselben zurück.

Meinecke giebt, Rep. an. Ch. 7, S. 214, Beiträge zur Analyse der Thone, die sich besonders auf die Vermeidung der Fehlerquellen: Verunreinigung der SiO^2 durch Al^2O^3 und Löslichkeit der SiO^2 beziehen.

Thon von Klingenberg am Main. Sprechs. 1887, S. 810.

Angaben über Pfälzer Thone,. Sprechs. 1887, S. 739.

Ein Werkzeug zum Entfernen von Steinen aus Thonwalzwerken beschreibt Löschе, D. T. u. Z. Z. 1887, S. 296.

W. Richter in Eintrachtshütte bei Schwientochlowitz, O.-Sch., construirte (D. P. 40260) einen Reinigungsapparat für plastische Massen unter Anwendung einer Scheibenwalze zum Ausscheiden gröberer Bestandteile, bei welchem die Masse durch Thonschneider oder eine andere Pressvorrichtung gegen eine aus einzelnen Scheiben mit Zwischenräumen bestehende rotirende Walze gedrückt wird. Sie tritt hierdurch in die Zwischenräume, wird an der entgegengesetzten Seite durch Finger herausgehoben, während feste Bestandteile nicht eindringen können, auf der Oberfläche verbleiben und nach Oeffnungen, die ihr Herausgleiten gestatten, geführt werden.

H. Uffrecht, Neuhaldensleben, beschreibt (D. P. 40320) ein Gefäss zum Mischen von Flüssigkeiten mit festen Stoffen.

Paul Jochum und F. Erhardt in Ottweiler bauten einen Apparat zum Mischen von Thon-, Lehm-, Porcellanmasse (D. P. 40546), der gleich-

mässiges Mischen der verschiedenen Bestandteile in richtigem Verhältnisse erstrebt. Diese fallen, jeder für sich, aus Trichtern auf horizontal rotirende Scheiben, werden hier durch ein verstellbares Vorstreichmesser zu Scheiben von bestimmter Höhe gestaltet, von welchen durch ein gleichfalls verstellbares tangential gerichtetes Abstreichmesser Ringe von bestimmter Breite, und zwar stets gleichbleibende Mengen von Material abgestochen werden können. Die abgestossenen Teile werden in einer Transportschnecke trocken oder in einen Rührbottich, je nach ihrer weiteren Verwendung gemischt. Vor- und Abstrichmesser sind nach einer bestimmten Scala verstellbar.

In den Hainstädter Thonen wollte Strohecker Cer gefunden haben, was von Blomstrand, Segер und Bischoff widerlegt wurde. — Jetzt von jenem als Cerfarben in den Handel gebrachte Producte enthalten nach Müller, Thonind. Z. 1887, S. 210, keine Spur Cer und besitzen nach A. Keim keine Vorzüge vor anderen Farben.

2. Porcellan, Steingut, Steinzeug, Fayence, Töpfergeschirr.

a) **Allgemeines, Massen.** Geschichtliches über Porcellan teilt E. Nowotny, Thonind. Z. 1887, S. 396 aus Marco Polo's Reisebeschreibung und Ritter's Erdkunde mit.

Ueber alte asiatische Porcellane, Sprechs. 1887, S. 741.

Rein weisse englische Porcellanerden (china clays) untersuchte H. Segер, Thonind. Z. 1887, S. 699. Er fand in 2 Proben:

	SiO^2	Al^2O^3	Fe^2O^3	CaO	MgO	K^2O	H^2O
A	47·47	38·79	0·44	0·07	—	1·14	11·92
D	48·28	37.64	0·46	0·06	—	1·56	12·02

beide weniger plastisch als Zettlitzer Kaolin, aber sich weisser brennend, als dieser, eine Folge des geringen Gehaltes an Fe^2O^3. Die rationelle Analyse ergab für

	Thonsubstanz	Quarz	Feldspath
A	94·29	1·26	4·49
D	94·25	0·98	4·77

woraus sich die Zusammensetzung der Thonsubstanz berechnet für

	SiO^2	Al^2O^3	Fe^2O^3	CaO	K^2O	H^2O
A	45·83	40·29	0·46	0·07	0·39	12·76
D	46·89	38·99	0·49	0·07	0.89	12·78

während sich für $Al^2O^3 \cdot 2SiO^3 \cdot H^2O$ die Werte 46·33 SiO^2 39·76 Al^2O^3 13·91 H^2O ergeben müssten. Wegen ihrer geringen Plasticität müssen diese, im übrigen vorzügliche Thone stets noch mit einem plastischen Kaolin zusammen verarbeitet werden.

In „Aperçüs über Kaoline" (Thonind. Z. 1887, S. 351) weist E. Nowotny auf das verschiedene Verhalten des frisch geförderten und des getrockneten Kaolins beim Schlämmen hin. Ersterer bildet mit Wasser eine, jedenfalls durch die Gegenwart löslichen kieselsauren Kalis bedingte, Emulsion, während letzterer sich schnell absetzt. Durch Zusatz von Aetzkalk zu

jenem, wodurch $CaSiO^3$ und, aus dem frei gewordenen KOH und der CO^2 der Luft, K^2CO^3 entsteht, bringt man ihn zum schnellen Absetzen. Für Kaolinschlämmereien ist daher, um ein homogenes Product zu erhalten, unbedingt ein kalkfreies Wasser anzuwenden.

Lauth und Dutailly teilen (Bull. soc. chim. 1887, 433) ausführliche Untersuchungen über das Weichporcellan, Angaben über Geschichte und Zusammensetzung der alten Weichporcellane mit und geben als vorteilhaftes Material zur Darstellung eines Ersatzes desselben ein Gemenge von 49·02 Quarz von Fontainebleau, 27·49 Verre de Stas (erhalten durch Schmelzen von 77·00 SiO^2, 8·50 Na^2CO^3, 16·50 KNO^3, 18·40 Kreide) 6·86 Thon von Dreux und 16·66 Kreide an, welches sich trotz des geringen Thongehaltes gut formen und bei ca. 1300° brennen lässt.

Die französische Arbeitsmethode der Porcellanfabrikation wird besprochen Sprechs. 1887, S. 269, 255.

Ueber das Frittenporcellan von Tournay in Belgien berichtet Al. Schmidt Sprechs. 1887, S. 793.

b) Glasur und Verzierung. Als bleifreie Glasuren für Töpfergeschirre werden empfohlen I. die Holzschuher'schen Basaltglasuren, die von grosser Härte sind und keine Haarrisse bekommen. A. Leichtschmelzbare für kleine Gegenstände. 1. 150 g Basalt, 90 g K^2CO^3, 12 g KNO^3. 2. 120 g Basalt, 60 g calc. Borax, 12 g KNO^3. 3. 150 g Borax, 30 g K^2CO^3, 20 g Borsäure. B. Schwerschmelzbare für Steingut und feuerfesten Thon. 1. 150 g Basalt, 30 g K^2CO^3, 15 g KNO^3 und auf 10 g der Mischung 3 g Zinnoxyd (bes. zu Drainröhren). 2. 150 g Basalt, 60 g Na^2CO^3 zu Extractbüchsen. 3. 150 g Basalt und 30 g K^2CO^3 für Abdampfschalen und Retorten. 4. 150 g Basalt, 30 g K^2CO^3, 45 g Na^2CO^3 (Dachziegelgl.). 5. 150 g Basalt, 60 g calc. Borax (Extractgefässe). Die Substanzen werden erst zusammen gefrittet, dann gepulvert und geschlämmt. II. Bernagoud's bleifreie Glasur: 100 Tle. gewaschener Flusssand, 80 Tle. gereinigte Potasche, 10 Tle. Salpeter und 20 Tle. mit Wasser befeuchteten Aetzkalks werden gemengt und im Graphittiegel oder Reverbirofen unter Umrühren bis zum ruhigen Fluss geschmolzen. Die auf eiserne Platten ausgegossene erkaltete Masse wird fein gemahlen und mit dem Pulver die vorher schwach gebrannten Geschirre, die angefeuchtet sind, überstreut. Nach dem Trocknen wird eingebrannt. Die Glasur soll sehr säurefest sein und kann durch Zusatz von Metalloxyden gefärbt werden. III Glasuren für Ofenkacheln: 1. Weiss: 100 Tle. conc. Wasserglaslösung werden mit Kalkmilch, die 6—10 Tle. Kalk enthält, zur Trocknis gerührt, gepulvert, gemahlen und gesiebt. Dieses Pulver wird mit Wasserglaslösung genässt auf die rohen Kacheln aufgetragen, oder dieselben werden erst mit Wasserglas bestrichen, dann bestreut und wieder mit der Lösung überzogen. Darauf wird gebrannt. 2. Purpurrot: 12 Tle. weisses Glas, 6 Tle. Borax, 4 Tle. Kreide, 1 Tl. Salpeter, 2 Tle. Goldpurpur werden geschmolzen, und weiter wird so verfahren, wie mit 1. 3. Azurblau: 6 Tle. weisses Glas, 2 Tle. Natron, $1^1/_2$ Tle. Borax, 1 Tl. Mennige, 1 Tl. weissgebrannte

Knochen, $^1/_2$ Tl. Salpeter, $^1/_2$ Tl. CoO. 4. Rubinrot: 8 Tle. weisses Glas, 4 Tle. Sodakalk, 3 Tle. Borax, 3 Tle. Mennige, $1^1/_2$ Tle. Salpeter, $^1/_8$ roher Spiesglanz, 1 Tl. Goldpurpur, 1 Tl. Salmiak. Von allen Glasuren müssen die Bestandteile fein gepulvert in einem neuen Schmelztiegel verschmolzen und die pulverisirte Schmelze dann mit Wasserglas aufgetragen werden. (D. T. u. Z. Z. 1887 S. 600).

Als unschädliche Töpferglasuren werden empfohlen (ibid): Gelb: reiner Kies, Soda und Flussspath; Schwarz: Kies, Soda, Braunstein und Eisenfeile, die je nach dem gewünschten Farbenton zu mischen sind und sich auch säurefest erweisen.

Als Glasurerz wird (D. T. u. Z. Z. 1887, S. 502) reiner Bleiglanz empfohlen, der sich besser als Glätte, Bleiweiss oder Mennige zum Glasiren der Töpfergeschirre eignen soll und bei einiger Aufmerksamkeit leicht Glasuren, die gesundheitspolizeilich nicht zu beanstanden sind, liefern soll.

Charles Lauth berichtet (Bull. soc. ch. 49, S. 425) über blauschwarzes Scharffeueremail. 75 Tle. Hartporcellanglasur sind mit 25 Tln. eines Gemenges, das aus 100 Tle. CoO, 88 Tle. MnO^2 und 44 Tle. Fe^2O^3 besteht, zu fritten, wodurch man ein in tiefen Tönen fast schwarzes Blau erhält.

Lauth & Dutailly teilen (ibid. S. 429) Vorschriften zur Darstellung der braunroten „écaille" genannten Glasur mit. Sie mischen 37·69 Tle. Sand, 35·38 Tle. Kaolin, 21·54 MnO^2 und 5·39 Tle. Kolkothar, fritten diese Mischung im Windofen, zerkleinern und zermahlen das erkaltete Product und wiederholen diese Operationen. Die Ecaille besteht aus 57·36 Proc. SiO^2, 14·20 Proc. Al^2O^3, 22·77 Proc. MnO^2, 5·69 Proc. Fe^2O^3, ist verhältnismässig schwer schmelzbar und wird am besten bei sehr hohen Temperaturen in neutraler Atmosphäre eingebrannt.

W. Schuhmacher weist darauf hin (D. T. u. Z. Z. 1887, S. 404), dass die braunviolete Färbung der Manganglasuren bei reducirendem Feuergange leicht entfärbt werden kann, jedenfalls in Folge der Bildung eines Manganoxydulsilicates.

Die Massen, Glasuren und Farben für das Steingut, das feine weisse Steinzeug, das englische und continentale Porcellan. H. Hanhart, Sprechs. 1887, S. 547, 564.

Th. Deck in Paris stellt farbige Emails für Steingut (Sprechs. 1887, S. 639) dadurch her, dass die färbenden Metalloxyde in einem im wesentlichen bleihaltigen alkalischen Flusse vollständig gelöst werden. Dieselben können auf allen Steingutkörpern, die sich rein weiss brennen, verwendet werden. — Die Mischungen werden in guten hessischen Tiegeln geschmolzen, ausgegossen und fein gemahlen. Durch vermehrten Zusatz von Fluss erhält man hellere Producte.

1. Fluss	härter	weicher	2. Lapislazuliblau	3. Türkisblau
Mennige	30	35	Fluss 95	Fluss 93
feinst. Quarzsand	50	45	CnO 4·3	CnO 7
K^2CO^3	12	12	CoO 0·7	
Na^2CO^3	8	8		

4a. Grau		4b. wässriges Grün		5. Camelia Grün		6. dunkel Violet	
Sand	35	Sand	30	Sand	20	Fluss	92·4
Mennige	55	Mennige	55	Mennige	25	Mn^2O^3	7
K^2CO^3	5	K^2CO^3	10	Fluss	45	CoO	0·6
Borax	5	Borax	5	Fe^2O^3	5		
CaO	4	CaO	4	CaO	5		

7. dunkel Seladon, Olivengrün		8. hell Seladon, Jade		9. Ockergelb		10. Opakgelb	
Fluss	89	Fluss	22	Fluss	45	Fluss	47
CaO	3·4	CaO	0·7	Fe^2O^3	10	Fe^2O^3	4
Mn^2O^3	2·5	NiO	1·8	Sand	20	Sb^2O^3	4
Fe^2O^3	6·1	Fe^2O^3	0·5	Mennige	25	Sand	20
		Sand	20			Mennige	25
		Mennige	25				

11. Braungelb		12. Eisenbeingelb		13. Granatrot	
Fluss	44	Fluss	52	Fluss	82
Fe^2O^3	8	Fe^2O^3	3	Mn^2O^3	6
Sand	20	Sand	20	Sb^2O^3	2
Mennige	25	Mennige	25	Na^2CO^3	5
Mn^2O^3	3			KNO³	5

Deck beschreibt ferner (Sprechs. 1887, S. 700) ein haltbares Ziegelrot unter der Steingutglasur, welches aus stark gefärbtem Eisenquarz durch Zusatz von Mennige bereitet wird.

Deck, Schumacher und Seger verbreiten sich über die Mittel zur Vermeidung von Glasurrissen, Glasurabblättterung und Scherbenrissen (Sprechs. 1887, 422). Erstere werden dadurch verhütet, dass man die Glasur hartflüssiger oder dass man den Scherben für die zu weisse Glasur dichter macht oder durch Zufügen von Quarz seine Zusammenziehbarkeit erhöht. Um die beiden anderen Uebelstände zu vermeiden, muss man die Glasur leichtflüssiger, oder den Scherben poröser bez. quarzärmer machen. Es ist ferner für dünnes Auftragen der Glasur, oder, falls das Gegenteil nicht zu umgehen ist, für Verlängerung der Brenndauer resp. Erhöhung der Brenntemperatur Sorge zu tragen. Dieselben Regeln gelten für Farben und farbige Glasuren.

Das von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a/M. producirte Leuchs'sche Glanzgold dient mit vorzüglichem Erfolg zur Vergoldung von Glas-, Porcellan-, Steingut-Fayence und irdener Waare. (Sprechs. 1887, S. 344.)

Die in der Terracottaplastik angewendeten Thone geben oft nach dem Brennen keine angenehmen sattroten Färbungen. Es wird (Sprechs. 1887, S. 611) empfohlen, als färbenden Zusatz für rote Töne bis zu 15 Proc. Englischrot mit einzuschlämmen und zu vermahlen, für braune Töne Umbra, die ja nach der Menge des Zusatzes weisses Material graubraun, rote Thone chokoladenbraun färbt, zuzusetzen. Tiefbraune Töne werden durch Zusatz von reinem Braunstein, schwarze durch einen solchen von 5—10 Proc. äusserst fein gemahlenen Eisenhammerschlags erzielt.

Bleihaltige unschädliche Glasuren für Töpfergeschirr (D. T. u. Z. Z. 1888, S. 77.)

Chester Stone in Washington teilt ein Verfahren zur Verzierung poröser Thonwaaren mit (D. P. 41293). Dasselbe besteht in der Verwendung von flüssiger Farbe, welche durch ein oder mehrere in die Glasur des zu färbenden Gegenstandes gemachte Oeffnungen eindringt und durch Absorption bez. Capillarattraction die ganze zwischen beiden Glasurflächen befindliche Masse färbt.

Ueber das Dämpfen von Thonwaaren, zum Zwecke dieselben wetterbeständiger und dauerhafter zu machen, mittelst kohlenwasserstoffhaltiger Materialien schreibt H. Krespler (Thonind. Z. 1888, S. 3, 15, 30. Das Bedrucken glasirter Geschirre (Sprechs. 1888, S. 3.)

Zur Verzierung von rahmfarbigem Steingut passt ein Rosa-Email, welches durch inniges Verreiben von 1—3 Tln. böhmischen Rubinglases und 10 Tln. boraxreicher Glasur hergestellt, mit dem Pinsel aufgetragen und in der Muffel eingeschmolzen wird.

c) **Formgebung.** E. Nowotoy (D. T. u. Z. Z. 1887, S. 537) giebt eine Zusammenstellung der Töpfereimaschinen. Die amerikanische Töpferscheibe beschreibt (Sprechs. 1887, S. 221) H. Mordhorst.

O. Nordmann construirte eine Presse zur Herstellung von Thontrögen. (D. P. 41467; Fig. 85). Der Stempel *A* derselben wird mit ungleichmässiger Geschwindigkeit auf- und abbewegt, was mit Hilfe eines Winkelhebels *B* geschieht, dessen einer Arm durch die Spindel *D* bewegt wird,

Fig. 85.

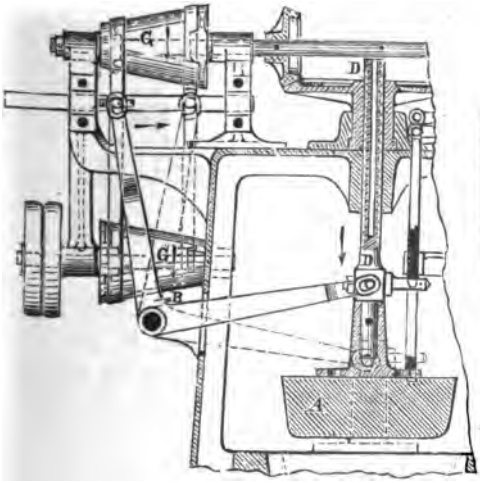
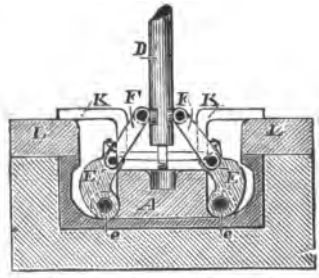


Fig. 86.

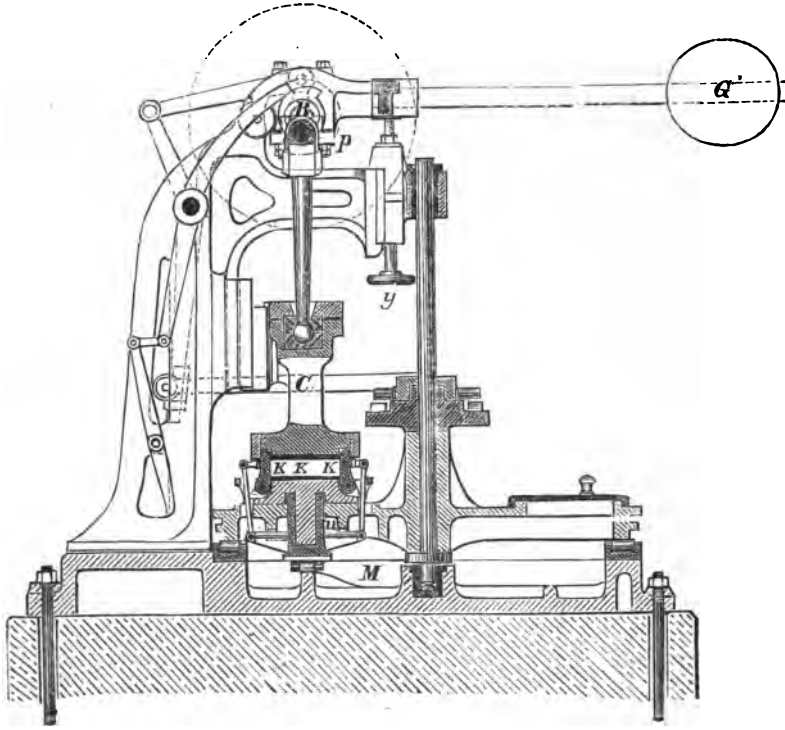


während der andere den Riemenführer derartig bewegt, dass das Uebersetzungsverhältnis zwischen den beiden konischen Antriebswellen *G* sich ändert. Zur Herstellung von Trögen mit nach innen einspringendem Rand sind an dem Stempel *A* die Seitenstücke *E* angebracht, (Fig. 86) die mit Hebeln *F* verbunden sind. Letztere werden durch die Spindel *D* derartig beeinflusst, dass sie erst bei tiefster Stellung des Stempels *A*, sobald die Anschläge *K* auf der Formwand *L* aufsitzen, ein Auseinandertreiben der Seitenstücke *E* durch weiteres Beweger der Spindel nach unten bewirken.

Walldorf & Co. beschreiben ein Verfahren und einen Apparat zum Pressen von Perlen aus plastischen Massen. (D. P. 40458.)

Bei der Nachpresse von S. van der Loo (D. P. 40783, Fig. 87) wird das Schliessen und Oeffnen der Pressform bei der Rotation derselben automatisch durch das auf der schiefen Ebene *M* ansteigende Gleitstück *u* und die

Fig. 87.



Seitenpressklappen *K* bewirkt. Die Presswelle *B* ist in Pendellagern *P* gelagert. Die durch Handrad *y* einstellbare Druckvorrichtung G^1 hebt die Presswelle *B* bei Ueberschreitung des eingestellten Maximaldruckes an und regulirt auf diese Weise die Pressstärke bezw. die Bewegung des Pressstempels *C*.

3. Feuerfeste Waaren.

Die von Seger[1]) zur Bestimmung der Ofentemperaturen vorgeschlagenen Normalkegel sind Gegenstand verschiedener Versuche und Polemik gewesen. P. Jochum (Sprechs. 1888, S. 19) bestritt auf Grund einer Reihe von in Oefen verschiedener Construction unter Anwendung verschiedenen Heizmaterials und wechselnder Beschickung ausgeführter Versuche deren

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 181.

Zuverlässigkeit; dagegen führt Seger (Sprechs. 1888, S. 52) diese Ergebnisse auf Unregelmässigkeiten des Feuers der betr. Oefen zurück und empfiehlt, die Probekegel besonders vor der Stichflamme geschützt anzubringen und als Erkennungszeichen für die Erreichung der bestimmten Temperatur nicht die Krümmung der Kegel, sondern den Moment als maassgebend zu erachten, in welchem die Kegel mit ihrer Spitze die Unterlage berühren. — Jochum's Erwiderung hierauf (Sprechs. 1888, S. 106) erachtet die Seger'schen Gründe für nicht stichhaltig. — Bischoff sieht (ibid. 106) den Grund der bei den Kegeln erhaltenen Unregelmässigkeiten in der Wahl der SiO^2 und des Quarzpulvers als Erhöhungsmittel für die Schwermelzbarkeit. — Eine neue Feuerfestigkeitsscala schlägt E. Cramer (Sprechs. 1887, S. 372) vor: Aus Zettlitzer Kaolin und Marmor wurden Mischungen hergestellt, zu Kegeln geformt, von denen eine Nummer nach der anderen gleichmässig schmolz, in dem Maasse als die Verhältnisse variirt wurden. Es wurden angewendet:

Ungebr. Mischung enthält		Auf 100 Kaolin kommen Marmor	Formel für die Zusammensetz.	Feuerfestigkeitsquotient nach:	
Proc. Ca	Proc. $CaCO^3$		$RO : Al^2O^3 : SiO^2$	Bischoff	Seger
1	1·78	1·81	1 : 10·53 : 13·17	18·9	8·4
2	3·57	3·70	1 : 6·46 : 8·07	11·6	5·2
3	5·35	5·65	1 : 5·42 : 6·77	9·8	4·3
4	7·14	7·69	1 : 4·27 : 5·35	7·7	3·4
5	8.91	9·78	1 : 3·52 : 4·40	6·3	2·8
6	10·41	12·00	1 : 2·98 : 3·73	5·4	2·4
7	12·59	14·04	1 : 2·54 : 3·18	4·5	2·0
8	14·28	16·85	1 : 2·25 : 2·81	4·0	1·8
9	16·07	19·14	1 : 1·98 : 2·47	3·6	1·6

No. 8 ist dem Normalthon 7 gleichwertig.

4. Ziegel.

Paul Jochum in Ottweiler bringt deutsche Eisenklinker zu Pflasterungszwecken in den Handel, welche nach D. P. 40024 durch Mischen von feingemahlenem roten Thonschiefer mit ebensolchem roten Thone, Zusatz von 5 Proc. feingemahlenem Eisenerz, Durchfeuchten der Masse mit einer Emulsion von einer mit geschlämmten Eisenerz bis zur Consistenz von 38° B. versetzten 25 proc. Lösung von Eisenvitriol, Pressen der zerschnittenen Masse und Trocknen der Steine dargestellt werden. Nach dem Trocknen werden die Steine nochmals in die Emulsion getaucht, dann 48 Stunden im oxydirenden und 24 Stunden im reducirenden Feuer gebrannt. Die Ziegel sind ausgezeichnet widerstandsfähig und wetterbeständig. — Ziegelsteine aus Schieferabfällen, die sich durch Dichte, Festigkeit, Härte und Feuerfestigkeit auszeichnen, werden (D. T. u. Z. Z. 1887, S. 585) aus den Abfällen der Schieferbrüche in Wales dadurch hergestellt, dass dieselben feinpulverisirt mit wenig Wasser angefeuchtet, in einer Ziegel- (Trocken- oder Halbtrocken-) Presse geformt und dann gebrannt werden.

Die Fabrikation glasirter Steingutfliessen (Sprechs. 1888, S. 50, 61).

Die Herstellung Mettlacher Platten (D. T. u. Z. Z. 1887, S. 220, 232)

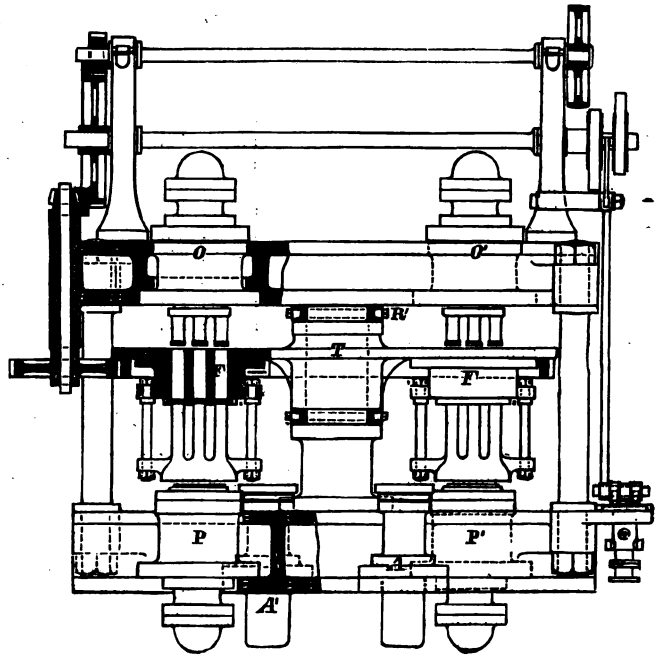
Eine historisch-technische Studie über Ziegelsteine alter und neuer Zeit veröffentlicht K. Dümmler (D. T. u. Z. Z. 1887, S. 307 ff.).

Ueber Ziegelfabrikation in England (D. T. u. Z. Z. 1887, S. 638 u. ff.).

a) Pressen. J. F. Rühne, Neuerungen an Mundstücken für Ziegelpressen (D. P. 41235). E. Grach, Neuerungen an Pressvorrichtungen für Formsteine (D. P. 39734). Nagel u. Kaemp, Strangpressenmundstück zur Erzielung dichter und rissefreier Presskuchen (D. P. 42963). C. Walton, Neuerung an der im D. P. 38327 geschützten Einrichtung des Presstisches von Maschinen zum Pressen von Ziegeln etc. (D. P. 39357). C. Schlickeysen, Handformapparat für Ziegel und Platten (D. P. 39991).

H. v. Mitzlaff bringt an hydraulischen Trockenpressen mit Presscylindern P O bezw. P^1 O^1, Presstisch T, Formkasten F und Aus-

Fig. 88.



stosspressen A bezw. A^1 (Fig. 88) folgende Neuerungen an: Die Doppelcylinder (Fig. 89 u. 90) sind aus je einem kleineren und einem grösseren Cylinder zusammengesetzt, deren Stempel wiederum aus je zwei Teilen von entsprechend verschiedenen Durchmessern bestehen. Die Begrenzung des Hubes der Pressstempel wird durch verstellbare Stahl- bezw. Metallhülsen c und d (Fig. 89 u. 90) bewirkt, welche auf das Ende der kleineren Stempel für die kleineren Presscylinder aufgeschraubt werden. Der Cylinder der Ausstoss- bezw. Vorpresse (Fig. 91) ist aus zwei Teilen zusammengesetzt.

Der Stempel derselben hat am unteren Teile einen grösseren Durchmesser als am oberen, zum Zweck der Begrenzung des Hubes. An dem Drosselventil (Fig. 92) sind kleine Löcher angebracht und im Kopfe des Ventils Stellschrauben. Durch die Löcher geht das Druckwasser, so dass dieses nach den Presscylindern und Ausstosspressen gelangen und nach erfolgtem Druck durch den vollen Querschnitt der Rohrleitung wieder abfliessen kann. (D. P. 40807.)

Fig. 89.

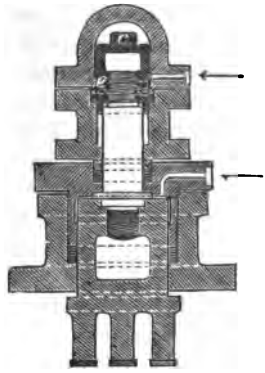


Fig. 90.

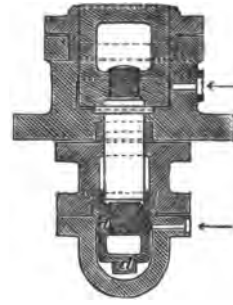


Fig. 91.

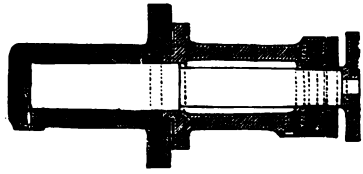
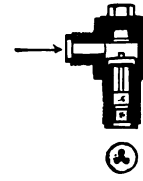


Fig. 92.



J. C. Andersen hat folgende Ziegelmaschine, D. P. 41033, construirt, Fig. 93 bis 96. Die Pressform wird dadurch mit Material gespeist, dass die zwei in dem Presscylinder arbeitenden Kolben *P*, *R* nach dem Ausstossen des Ziegels in verschiedenen Zeitabschnitten, mit verschiedenen Geschwindigkeiten, stets aber im gleichen Sinne bewegt werden, so dass die nach der ersten Annäherung beider Kolben folgende Entfernung des Kolbens *P* vom Kolben *R* ein Vacuum in dem Pressraum erzeugt und das Material in den letzteren hineingezogen wird, sobald Kolben *P* den Materialzufluss öffnet. Die Annäherung des Kolbens *R* an den Kolben *P* bestimmt die Menge des für den nächsten Ziegel erforderlichen Materials. Kurz vor oder kurz nach

Fig. 93.

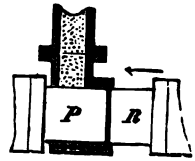


Fig. 94.

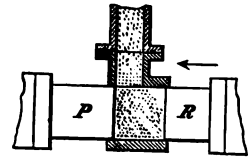


Fig. 96.

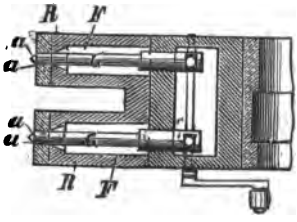
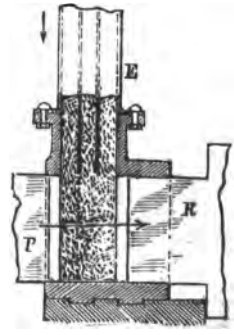


Fig. 95.



dem Anfange der Compression werden Ventile in der Stirnwand des Stempels *R* geöffnet, die der zwischen den einzelnen pulverförmigen Teilen des Materials befindlichen Luft das Entweichen aus der Form gestatten. Zu diesem Zwecke sind in den Hohlräumen *F* der Stempel *R* Bolzen *G* gelagert (Fig. 96), welche mit ihrer Spitze *a* durch gut dichtende Bohrungen a^1 der die Stirnfläche der Stempel *R* bedeckenden Platten reichen. Soll der Presskörper farbig oder gemustert hergestellt werden, so wird Füllrohr *E* in von einander abgeschlossene Kammern geteilt, die je nach Art der zu erzielenden Musterung neben einander oder ringförmig um einander liegen.

Bei der horizontalen Ziegelpresse mit Vorpresse der Gewerkschaft Schalke (D. P. 42056), Fig. 97 enthält der Presskörper *a* zwei mit einander verbundene Formräume, von denen der eine *d* vertical, der andere horizontal angeordnet ist. Das zu pressende Material wird durch den Druck der an der verticalen Welle des Fülltrichters *f* angeordneten schräg gestellten Messer in die verticale Form *d* gedrückt und, so lange als der Stempel *b* dieselbe nach unten abschliesst, vorgepresst. Ist die Form *d* frei gegeben, so gelangt der Stein in den Formraum *e* und wird nunmehr durch die vereinte Wirkung der Stempel *b* und *c* fertig gepresst. Bei dieser Presse kann ein Auswechseln des Formkörpers *a* behufs Herstellung anderer Formate leicht vorgenommen werden.

Fig. 97.

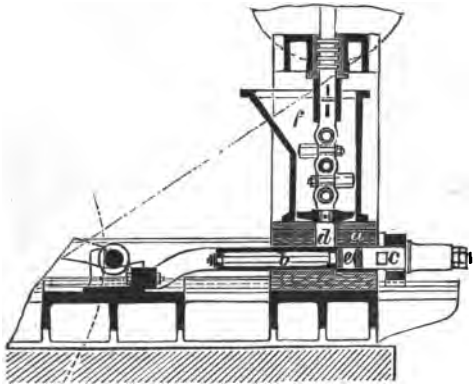
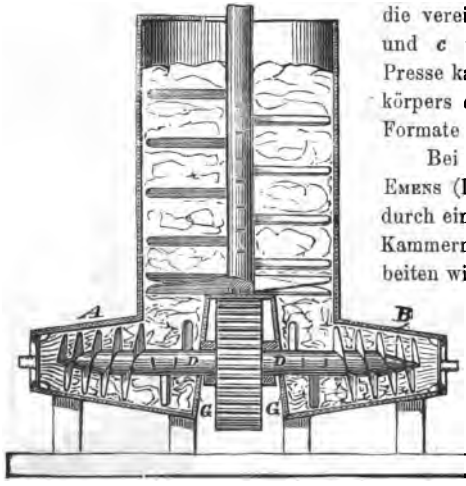


Fig 98.



Bei der Ziegelpresse von C. L. Emens (D. P. 41998) ist der Pressraum durch einen Einbau *G* (Fig. 98) in zwei Kammern *A* und *B* geteilt. Beim Arbeiten wird in Folge des Widerstandes, welchen der Thon der Schnecke entgegensetzt, die rechtsgängige Schneckenwelle in der Kammer *A* nach rechts gedrückt, die Schneckenwelle in der Kammer *B* dagegen, welche Links-

gewinde trägt, nach links gepresst. Beide Drucke heben sich also hier auf, sodass die Welle trotz leichter Construction der führenden Teile vollständig fest und sicher liegt.

Eine Vorrichtung zum Formen von ungepressten Ziegeln, Rohren etc. an mit Pressvorrichtung versehenen Maschinen, zur Herstellung von Ziegeln, Kacheln und dergl. ist Com. Walton patentirt. (D. P. 42181.)

Steph. Quast, Neuerung an Ziegel- und Kohlepressen. (D. P. 41088.)

Einen Schneideapparat für Verblendsteine construirte Th. Groke. (D. P. 42956.)

A. Bodenberger, Abschneideapparat für Dachziegel (D. P. 42166); Oscar Wetzer, Abschneideapparat für Falzziegel (D. P. 41524), Abschneideapparat (D. P. 41524 und 42196; C. Just, Neuerung an Abschneideapparaten für Ziegelmaschinen (D. P. 42192); S. T. Kühne, Neuerungen an Abschneideapparaten für Ziegelpressen (D. P. 40416); F. Seifarth, Abschneideapparat für Ziegelmaschinen (D. P. 41846.)

W. Schleiter hat folgende Ziegelstreichmaschine construirt. (D. P. 39621, Fig. 99 u. 100). Unter dem Thonschneider A, in welchem sich mehrere Wellen bewegen, sind wechselseitig verschiebbare Formen oo^1 zur Auf-

Fig. 99.

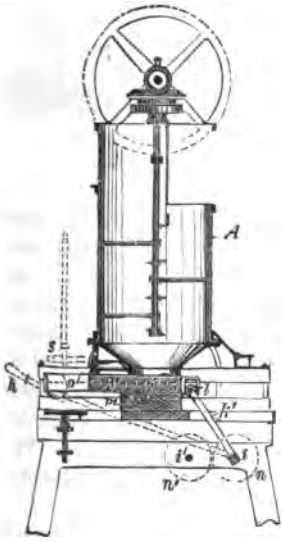
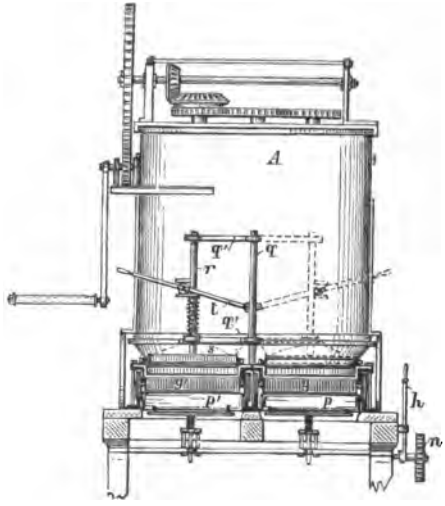


Fig. 100.



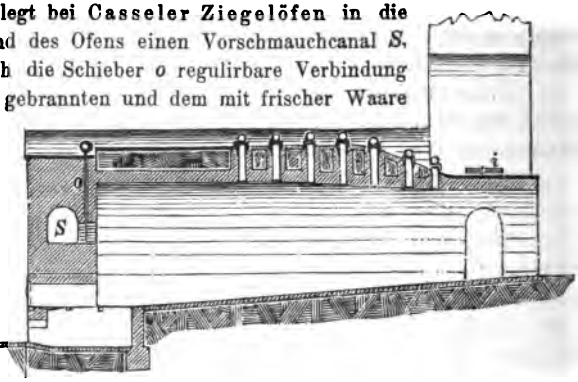
nahme des Materials angeordnet, welche in Wagen gg^1 auf Rädern laufen und durch Hebel h, Räder nn^1 auf den Wellen ii^1 und Armen kk^1 vorwärts und rückwärts bewegt werden, so dass immer eine der Formen sich unter der unteren Oeffnung des Thonschneiders befindet, während die andere zum Entfernen des fertigen Steines bereit ist. Zur Entfernung ist eine Druckvorrichtung vorgesehen, welche aus einer mittelst eines Hebels t

nach unten bewegbaren, das Druckbrett *s* enthaltenden Stange *r* besteht. Die Stange ist vermittelst zweier Arme q^1 am Ständer *q* drehbar befestigt, so dass das Druckbrett an zwei Stellen zur Anwendung kommen kann. Das Druckbrett ist mit einem Stempel ausgestattet, dessen Buchstaben sich bei ihrem Einziehen in denselben selbstthätig durch Abstreichen des anhaftenden Thones reinigen. Zugleich wird die untere Seite des Druckbrettes durch Anordnung von Wassercanälen feucht gehalten, um das Anhaften des Thones zu verhindern.

5. Oefen.

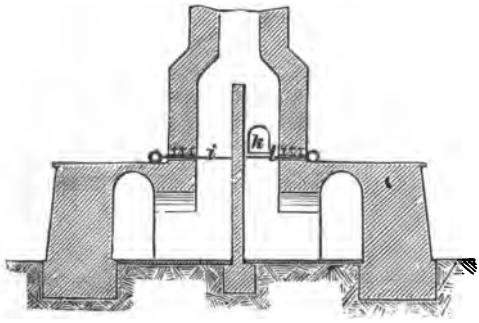
S. Schramke (D. P. 41947), Transportabler Schornstein für Ringöfen; M. Merkelbach (D. P. 39037), Sohlenanlage bei Steinzeugöfen; W. Wegner, (D. P. 40550), Formziegel für Heissluftcanäle.

Fig. 101.



L. Debesch legt bei Casseler Ziegelöfen in die Mitte der Stirnwand des Ofens einen Vorschmauchcanal *S*, wodurch eine durch die Schieber *o* regulirbare Verbindung zwischen dem gar gebrannten und dem mit frischer Waare besetzten Ofen hergestellt wird. Letzterer wird die heisse Luft durch das Oeffnen der Einkarrtür zum Vorschmauchen zugeführt, während gleichzeitig die fertige Waare aus dem gar gebrannten Ofen ausgefahren werden kann. Ein durch die Schieber *i* regulirbarer Schornsteinanwärmecanal *k* (Fig. 102) dient dazu, heisse Luft aus dem Ofen nach dem Gasbrenner in den Schornstein überzuführen. Hierdurch wird das Abkühlen des letzteren beim Vorschmauchen verhindert und gleichzeitig der Vorschmauchprocess abgekürzt. (D. P. 41272.)

Fig. 102.



Bei dem von P. Jochum und Th. Erhardt construirten Brennofen mit überschlagender und Sohlenfeuerung (D. P. 39797), Fig. 103 u. 104, sind an zwei gegenüberliegenden Seiten des Ofens die Sohlen- und Seitenfeuerungen *A*, an den beiden anderen gegenüberliegenden Seiten die überschlagenden Feuerungen *B* angeordnet. Dadurch wird nicht nur der Ofen von allen

Seiten gleichmässig erhitzt, sondern auch eine möglichst vollkommene Rauchverbrennung erzielt. Beide Feuerungen werden unabhängig von einander betrieben und eine gute Vermischung der sich nach und nach abkühlenden Heizgase findet mit den eben eingetretenen der anderen Feuerung statt.

J. Böhnke in Constanz verbindet seinen Ziegelofen mit Trockenkammern (Fig. 105 bis 108). Der continuirliche Brennofen 1, 2, 3 ... wird von dem aus Abteilungen I, II, III ... bestehenden continuirlichen Trockenofen an zwei Seiten so umschlossen, dass die Einkarröffnungen *i i* für den ersteren an zwei gegenüberliegenden Seiten sich befinden. Der continuirliche Betrieb des Trockenofens wird dadurch erzielt, dass der Trockenofen mit dem Nassluftcanal *p* und *n* und Ventilator *W* versehen ist, und dass die Canäle mit den zwischen Trockenofen und Brennofen liegenden Canälen (Heissluftcanal *s* bezw. Rauch-

Fig. 103.

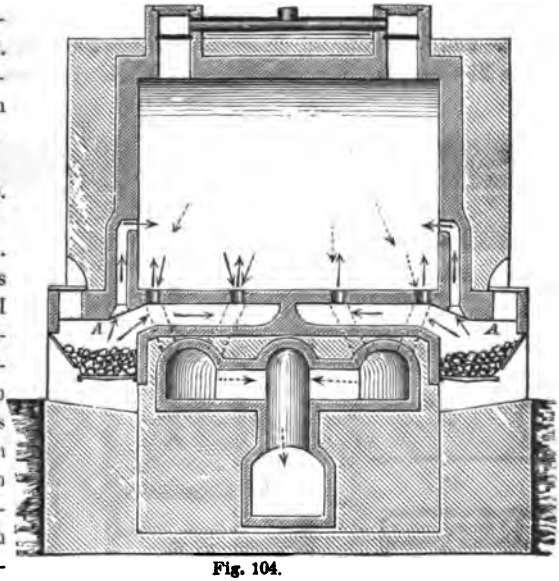
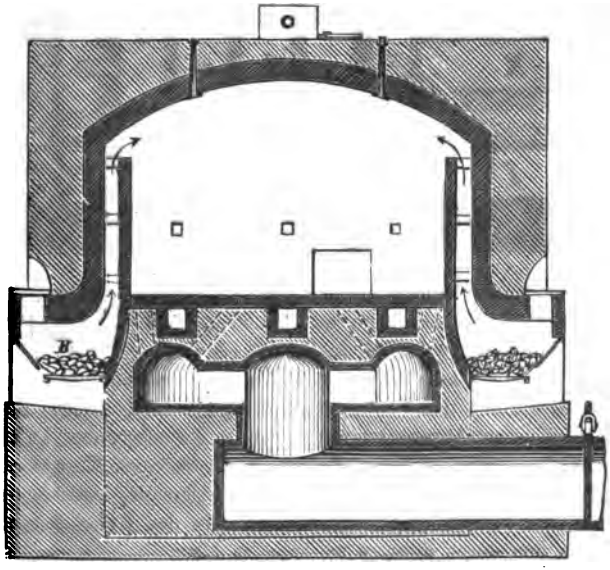
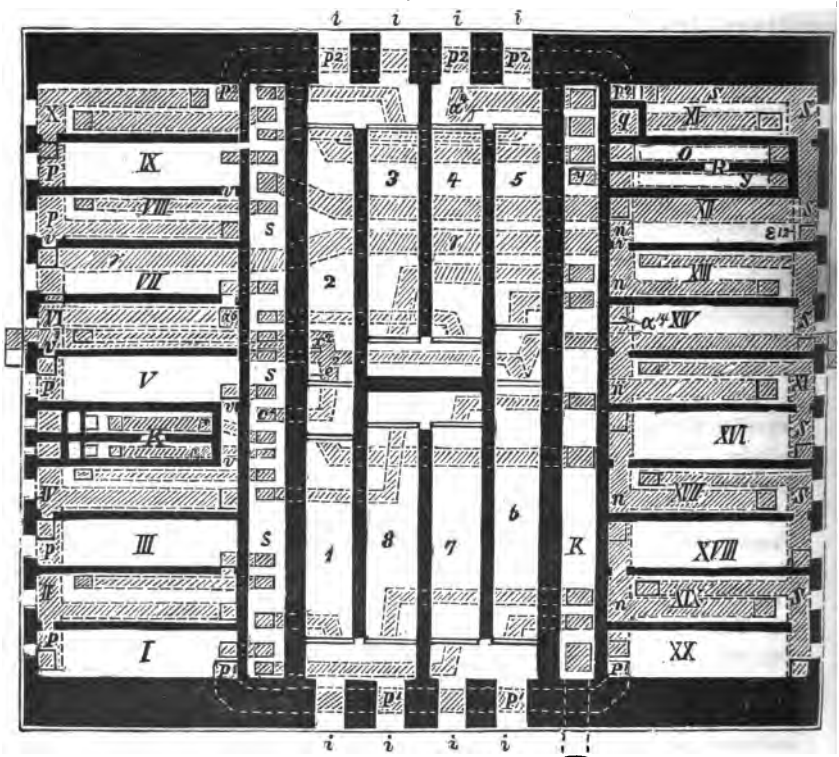


Fig. 104.



canal *k*) allmälig unter Zwischenschaltung von einer oder mehreren Trockenkammern in Verbindung gebracht werden können, unter gleichzeitiger Anwendung eines Sammelcanals *S* mit den beiden Seitencanälen P^1 P^2, welche die auf beiden Seiten des Brennofens liegenden Trockenkammern verbinden. Durch Verbindung der Trockenkammern mit dem Rauch- und Heissluftcanal einerseits und dem Nassluftcanal andererseits kann unter Mitbenutzung des Sammelcanals *S* ein continuirlicher Kreistrocken-

Fig. 105.

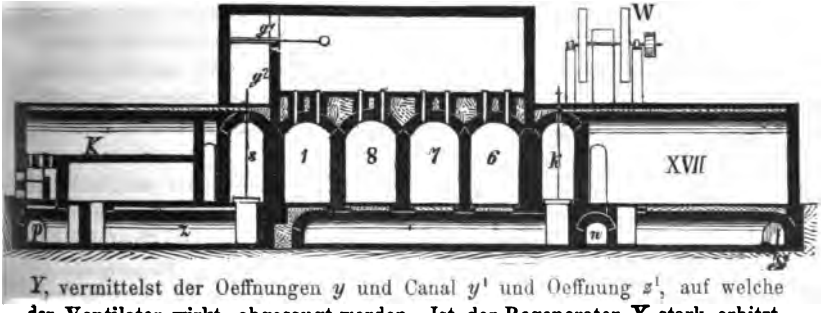


process durch Ventilatoransaugung erzielt werden. Dabei wird ein Regenerator *R*, bestehend aus Kammern *O Y*, *N* angewendet, dessen Hälften abwechselnd in Betrieb sind und einmal mit dem Rauchcanal *k* behufs Erhitzung der Verbrennungsluft, indem die Verbrennungsproducte durch den Ventilator abgesaugt werden, sodann mit dem Sammelcanal *S* unter Ansaugung von kalter, sich erwärmender Luft in Verbindung gebracht werden können. Ferner ist ein Hilfsofen *K* angeordnet, der in den Heissluftcanal *s* einmündet, um beim Beginn des Betriebes mittelst Ansaugung der Wärme durch den Ventilator in den Heissluftcanal *s* Wärme abgeben und durch dieselbe trocknen zu können.

Bei Beginn des Betriebes wird zuerst in dem Hilfsofen *K* das Feuer in Gang gebracht, und die heissen Gase werden durch Canal *s s* in den Canal *s* gebracht, um vermittelst dieser heissen Gase die Trocknung zu beginnen. Es sei nun der Ofen in Brand, und zwar seien es die Kammern 2, 3 und 4, so ist der Betrieb folgender:

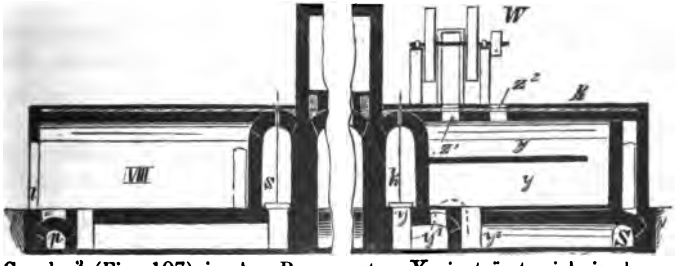
Die für den Brennofen nötige kalte Verbrennungsluft wird durch den Canal x^2 dem Schlitz e^3 der Kammer 2 zugeführt. Die entwickelten Brenngase durchstreichen die Kammern 2, 3, 4 und treten durch Schlitz a^4 als Rauchgase in den Rauchcanal *k*, von wo sie durch den Regenerator, z. B.

Fig. 106.



Y, vermittelst der Oeffnungen *y* und Canal y^1 und Oeffnung z^1, auf welche der Ventilator wirkt, abgesaugt werden. Ist der Regenerator *Y* stark erhitzt, so wird *y* geschlossen, ebenso z^1, und es wird die in dem einen Regenerator aufgespeicherte Wärme, während inzwischen der andere in gleicher Weise erwärmt wird, in der Weise zur Vortrocknung der Ziegelwaaren benutzt, dass man einen umgekehrten Saugstrom erzeugt, indem kalte Luft durch

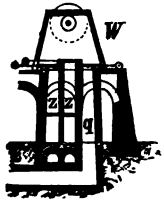
Fig. 10.



den Canal z^2 (Fig. 107) in den Regenerator *Y* einströmt, sich in demselben erwärmt und durch Canal y^2 nach dem Sammelcanal *S* abgeführt wird, von wo sie durch den Canal ε^{12} in die mit ganz nassen Ziegeln angefüllte Trockenabteilung XII gelangt, dieselbe durchstreicht, durch *v* in die Kammer XIII tritt, die mit halbnassen Ziegeln angefüllt ist, dieselbe durchstreicht und in die Abteilung XIV gelangt, die schon mit ziemlich trocknen Ziegeln gefüllt ist, um von dort durch Oeffnung a^{14} in den Nassluftcanal *n* zu gelangen und durch den Schacht *q* schliesslich vom Ventilator abgesaugt zu werden. Es sind stets drei Abteilungen in Betrieb und die vierte Abteilung

ausgeschaltet, und es werden bei dem augenblicklichen Stand im Betrieb sein die Kammern XII, XIII, XIV und die Kammern XVI, XVII, XVIII, ferner die Kammern XX, I, II; es wird aus Heissluftcanal *s* die warme Luft bezogen. Durch den Heizcanal *s* werden gleichzeitig getrocknet die Trockenabteilungen IV, V, VI und VIII, IX, X. Diese Trocknung geschieht in folgender Weise: Aus einer der im Abkühlen oder im Brand befindlichen Brennkammern wird durch den Schlitz e^2 heisse Luft entnommen und mittelst der Oeffnung c^2 in den Heissluftsammelcanal *s* geführt. Von dort gelangt die heisse Luft durch die Oeffnung e^4 in die Trockenabteilung IV, durchstreicht dieselbe, gelangt durch *v* in die nächste Abteilung V, durch streicht dieselbe und gelangt durch die Oeffnung *v* in die Kammer VI, um die letztere bei a^6 zu verlassen. Die Luft gelangt in den Nassluftsammelcanal *p*, durch Canal *rrr* in den gegenüberliegenden Nassluftsammelcanal *n* und wird von dort durch Schacht *q* und Ventilator abgesogen.

Fig. 108.



Ist die Kammer IV getrocknet, so wird diese Kammer ausgeschaltet und die Kammern V, VI, VII eingeschaltet, welche letztere Kammern bis dahin behufs Entleerung und Neufüllung ausser Betrieb waren. (D. P. 39494.)

FRIEDHEIM.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

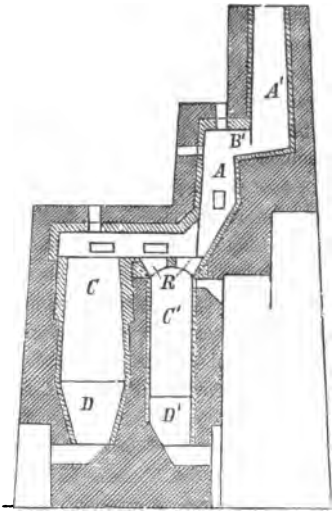
Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Backsteinen (gewöhnlichen Mauersteinen), Klinkern und gewöhnlichen Dachziegeln mit Ausnahme der Falzdachziegel, nicht glasirt	1 127 200	7 577 608	792 377	6 874 527
„ feuerfesten Steinen	281 178	393 260	245 162	362 681
„ Töpfergeschirr, glasirt; Gefässen aus gemeinem Steinzeuge; gemeinen Ofenkacheln und Oefen von Thon oder Fayence etc. . .	12 961	106 377	14 679	96 834
„ Schmelztiegeln, Muffeln, Kapseln, Retorten, feuerfesten Röhren und Platten	21 696	66 737	19 436	46 042
„ anderen Thonwaaren ausser Porcellan etc.	7 947	169 326	7 822	146 205
„ Porcellan und porcellanartigen Waaren	4 765	114 738	5 199	101 297

XXI. Cement.

Der Betrieb des DIETZSCH'schen Etagenofens bietet besonders für trocken gepresste Rohmasse Schwierigkeiten wegen der massenhaften Mullbildung. D. sucht durch eine neue Construction seines Etagenofens diesem Uebel-

stande abzuhelfen (D. P. 40423). Der Vorwärmer ist durch den Canal B^1 gebrochen und in zwei Abteilungen A und A^1 geteilt. Ferner ist der Unterbau des Ofens in zwei Schächte CD und C^1D^1 getrennt, von welchen der letztere zur Aufnahme feinkörniger Producte bestimmt ist, welche durch den feuerfesten Rost R hindurchfallen. Es deutet dies auf schwere Uebelstände im Betriebe hin, die erklärlich sind, wenn man bedenkt, dass einerseits der Druck der Beschickungssäule auf das in mehlig weiches Stadium, also auf die geringste Druckfestigkeit gerade am unteren Ende des Vorwärmers gebrachte Cementmaterial dasselbe ungünstig beeinflusst, dass ferner die Handhabung mit den Schüreisen in diesem Stadium und die ungünstige Form der Cementmasse eine Menge Zerreibungsproducte erzielen muss, welche nach den Untersuchungen Tetmajers[1]) keinen normengemässen Cement mehr geben. Eine Verbesserung der Qualität wird durch vorliegende Construction allerdings erzielt, aber jedenfalls auf Kosten der Leistungsfähigkeit, die durch den gebrochenen Vorwärmer nur vermindert werden kann, welcher die Reibung vermehrt und mehr Arbeit erfordert.

Fig. 109.



Das Brennen von Portland-Cement in Mehlform scheint, wie vorauszusehen war, die gehegten Erwartungen schwer getäuscht zu haben. Sowol der Sonnet'sche schlangenförmige Gasofen, als der Revolver-Ofen von Ransome[2]) leisten nach den neuesten Berichten praktisch nichts Brauchbares. Ref. hatte Gelegenheit, Material aus dem Ransome'schen Ofen, der in England in Betrieb stand, zu untersuchen. Dasselbe erwies sich als krümeliges Gemenge von allen möglichen Stadien des Brandes, vom Ungaren bis zum Ueberbrannten und ergab wesentlich unterhalb der Normengrenze stehende Festigkeiten. Abgesehen von der praktischen Unmöglichkeit, das ganze Quantum des mehlförmigen Materials an allen Stellen in gleichförmiger Mischung zur Sinterung zu bringen und bis zur chemischen Reaction zu nähern, ist das Sortiren dabei ausgeschlossen.

Einen anderen Weg zur Erzielung continuirlichen Brandes von Portland-Cement schlägt Hauenschild ein (D. P. 44072 für A. Fleiner und H. Hauenschild in Aarau und A. Bauermeister in Winterthur). Statt wie bisher die Cementmasse zu ziegeln oder in Mehlform zu brennen, werden rollfähige, rings abgerundete Körper aus Cement-Rohmasse geformt. Dazu dient

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 133. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 187.

für plastische Rohmasse eine gewöhnliche Strangpresse mit einem oder mehreren im Querschnitt runden Mundstücken mit oder ohne Dorn; aus diesem treten cylindrische Voll- oder Hohlstränge, welche durch automatische Abschneider oder von Hand in kurze Cylinder von der Länge gleich dem Durchmesser geteilt werden. Zwecks weiteren Abrundens fallen dieselben alsdann auf geneigte halbrunde Rinnen mit wiederholten Ecken und Krümmungen, auf welchen sie sich beim Abwärtsrollen an den Ecken und Krümmungen rund rollen. Die sphäroidische Form des Rollkörpers bewirkt, dass sich im Schachtofen nur Punkte, nicht Flächen berühren können, daher das Aneinanderbacken und das Anbacken an den Wänden wesentlich erschwert ist. Gänzlich vermieden wird dies durch Ueberziehen der Rollkörper mit einer minimen Kruste aus Kalkpulver oder anderen bei der Garglut des Portland-Cementbrandes unschmelzbaren Substanzen, welches durch Einstreuen in die Rinnen oder Röhren, in denen die Rollkörper sich bilden, bewirkt und durch Zwischenstreuen von Kalkpulver während der Aufgabe auf die Gicht des Ofens noch vervollständigt wird.

Seit zwei Jahren ist das Verfahren in der Fleiner'schen Cementfabrik in Aarau in bestem Betriebe. Ein gewöhnlicher Schachtofen wird ähnlich dem Betriebe von Schachtöfen für Roman-Cement schichtenweise mit Rohmasse und Brennstoff beschickt, und wird die Brennstoffzugabe entsprechend verstärkt und das Ziehen in kurzen Pausen vorgenommen, das Aufgeben dagegen zwischen je zweimaligem Ziehen doppelt so oft. Durch die mathematisch vorgeschriebenen gleichmässigen Zwischenräume wird der Zug sehr gleichmässig und scharf, die Rollkörper werden nicht gesetzt, sondern aufgeworfen, das Sintern geht prompt ohne Anbacken und Staubbildung von statten, und der Ofen liefert das Vier- bis Sechsfache der Leistung des gleichen Ofens bei periodischem Betriebe, je nach der Forcirung der Arbeit. An Brennstoff verbraucht der Rollschachtofen 18 – 20 Proc. minderwertigen Kleincoks gegenüber 30—32 Proc. im periodischen Ofen. Dass die Ofenbedienung die denkbar einfachste und müheloseste und die Ersparung an Arbeitslohn beim Formen ebenfalls wesentlich ist, geht aus der Natur des Verfahrens hervor. Die Abnützung des Ofenfutters ist gegenüber allen bekannten Ofensystemen die geringste, dank dem pulverförmigen basischen Futter und der wesentlichen Verminderung der Reibung an den Ofenwänden.

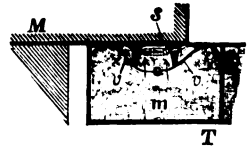
L. Erdmenger bringt seine Erfahrungen über den Cementringofen: „Zur Frage des Cementbrennens im Ringofen“ (Thonind. Z. **12**, 10—13). Derselbe bespricht die Frage: „Ist das Trocknen der Cement-Rohsteine vor dem Brennen notwendig?“ (Thonind. Z. **11**, 42) und kommt zu dem Schlusse, dass zwar die Qualität des erbrannten Cementes gleich bleibt, ob die Rohmasse nass oder trocken gebrannt wird, dass es aber unter allen Umständen ökonomischer ist, möglichst trockene Masse einzusetzen, da nicht blos hierdurch der Brand viel rascher und energischer geht, sondern auch das Zerplatzen und Zerpulvern im Ofen am besten vermieden wird. Derselbe giebt auch die Beschreibung eines Ofens zum Probebrennen von Cement, mit

praktischen Details. (Thonind. Z. **12**, 12). Zur Frage der künstlichen Trocknung von B. R. Ohle. (Thonind. Z. **12**, 9. 10).

Einen ähnlichen Ofen wie Ransome's rotirenden Gasofen zum Brennen von Portlandcement in Pulverform beschreibt Vallin. Der Ofen ist ebenfalls cylindrisch und liegend und wird ähnlich wie bei Ransome durch Generatorgas geheizt. Die Bewegung des Cementmehles geschieht nicht wie bei Ransome durch Rotiren des Ofens selbst, sondern durch rotirende Rührschaufeln im Innern des Brenncylinders. Gegen die gewöhnlichen Methoden soll eine Ersparung von 30 Proc. erzielt werden. (Dingl. **264**, 47.)

Neuerung an continuirlichen Oefen zum Brennen von Thonwaaren, Kalk und Cement. Von R. Heilmann in Stuttgart. Im Boden der Kammer sind schmale tiefe Schlitze ausgespart, in welche nach Oeffnen einer Klappe die Schieber versenkt werden. Die Schieber können aus mehreren Teilen bestehen, die aneinander hängen und beim Hochziehen eine dichte Vereinigung bilden. Der dichte Verschluss der Sandtüren *T* wird dadurch bewirkt, dass sie am Umfange eine mit Sand gefüllte Büchse *m* haben, welche beim Verschliessen der Tür fest gegen ein an der Ofenwand *M* befindliches U-Eisen *s* gedrückt wird. Hierbei öffnet sich die aus zwei federnden Blechen bestehende Vorderwand *v* der Büchse und lässt Sand in den Hohlraum des U-Eisens *s* strömen. In dem Ofencanal sind eine oder mehrere Kammern vorhanden, die durch feste Wände von den anderen getrennt sind und zum Brennen von feineren Thonwaaren und reinen Kalken, sowie zur Inbetriebsetzung des ganzen Systems dienen. Diese Kammern haben im Gegensatz zu den anderen, die mit Streufeuerung geheizt werden, eine Unterfeuerung, welche mit kalter oder warmer Luft gespeist wird. Es ist die Canalanordnung derart, dass diese Kammern entweder in den continuirlichen Betrieb eingeschaltet oder ohne Störung der Continuität aus dem Betriebe ausgeschaltet werden können. (D. P. 37313).

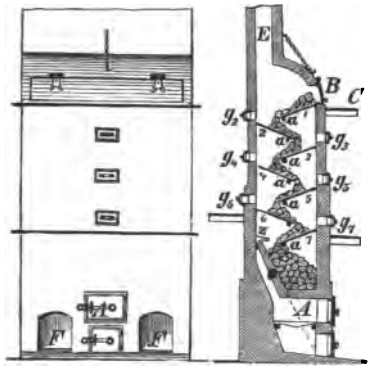
Fig. 110.



Trockenofen mit continuirlichem Betriebe für Cementmasse. Von M. Essen in Belgorad, Südrussland. Wie aus der Fig. 111 ersichtlich, besteht der Ofen aus einem gemauerten Schacht, welcher oben in einen Schornstein *E* endigt. Am unteren Ende dieses Schachtes befindet sich eine Feuerung *A*, welche derart angebracht ist, dass das zu trocknende Material, nachdem es auf den Eisenplatten 1 bis 7 vorgetrocknet worden ist, zu beiden Seiten der Feuerung nach den Austrittsöffnungen *FF* herabgleitet. Die geneigten Gussplatten, 1 bis 7, auf denen das Material lagert, sind eingemauert und ausserdem durch eiserne Balken *aa* unterstützt. Die Einbringung des zu trocknenden Materials erfolgt durch die verschliessbare Oeffnung *B*. Die Feuerung kann mit jedem beliebigen Brennmaterial geschehen; andererseits kann der Ofen aber auch ohne directe Heizung betrieben werden, und zwar in der Weise, dass anderweitig erwärmte Luft

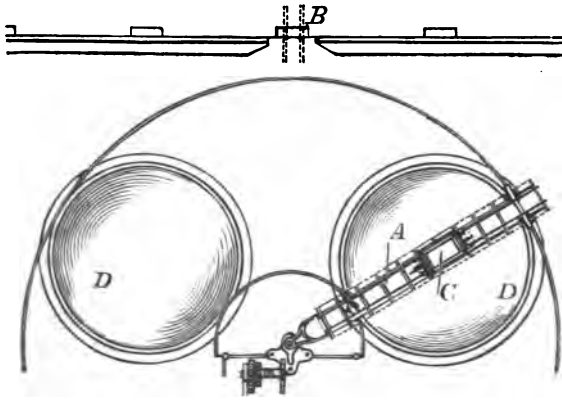
durch die Heiztür bei *A* eingeführt wird; so kann z. B. die warme Luft, welche sich in den Umfassungsgebäuden der Ringöfen oberhalb der letzteren ansammelt, dem Trockenofen durch einen aus Brettern herzustellenden Canal zugeführt werden. Die warme Luft, bezw. bei directer Heizung die Feuergase, treten bei *s* in den Schacht des Trockenofens ein, streichen zwischen den geneigten Platten 1 bis 7 hindurch nach aufwärts, trocknen dabei das auf letzteren befindliche Material und entweichen mit den daraus sich entwickelnden Dämpfen in den Schornstein *E*. Der Betrieb des Ofens geschieht in der Weise, dass das getrocknete Material in bestimmten Zwischenräumen bei *F*, *F* gezogen wird; dadurch wird der Raum unter der Platte 7 frei, es wird dann durch den Arbeiter, welcher sich nach der Oeffnung g^7 begeben hat, die Masse von der Platte 7 herabgestossen, hierauf von g^6 aus die auf Platte 6 befindliche Masse nach Platte 7 und so fort, bis das Material von Platte 1 nach Platte 2 gestossen worden ist, dann wird frisches Material auf die Platte 1 gebracht und in der eben beschriebenen Weise continuirlich fortgefahren. (D. T. u. Z. Z. 18, 41).

Fig. 111.



Von W. Kalvesiep, Cöln (D. P. 35455) stammt eine Einrichtung zur Beschickung von Schachtöfen. Ein drehbares Geleise *A*, welches im Anschluss an ein Zufuhrgeleise *B* die mit Rohmaterial beladenen Wagen *C* aufnimmt, ist nach links und rechts drehbar, wobei es quer über die Schachtöffnungen *D D* reicht, um das Auskippen der Wagen in den Ofenschacht an jeder beliebigen Stelle zu ermöglichen.

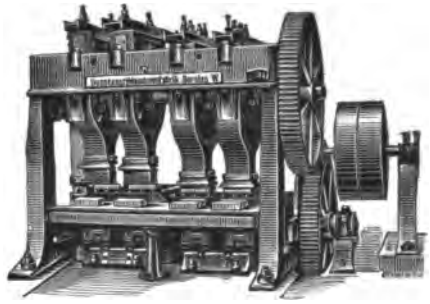
Fig. 112.



Zur Formung der Cementrohmasse werden für Trockenpressung die Ziegelschlagmaschinen von J. Winkler in Kiesenbach empfohlen (D. P. 39140). Dieselben sind Fallhammerpressen mit mehrmaligem immer stärker wirkenden

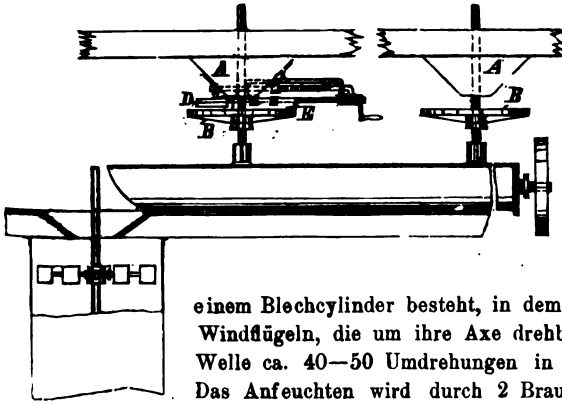
Fall. Nach demselben Princip wirkt die von J. Junker (Thonind. Z. **12,** 8) beschriebene und empfohlene Schlagpresse der Dorstener Maschinenfabrik, Fig. 113. Dieselbe liefert per Stunde 2800 Normalsteine von 6—7 Proc. Wassergehalt mit einem Kraftaufwand von 2—3 Pferdekräften.

Fig. 113.



Jochum und Erhardt (D. P. 40546) (Dingl. **265,** 593) haben einen automatischen Teil-, Misch- und Anfeuchte-Apparat construirt, der sich zum Mischen und Anfeuchten von Cement-Rohmehl eignet, Fig. 114. Von einem rotirenden Teller *B* werden die aus dem Trichter *A* darauf fallenden Quantitäten durch eigentümlich verstellbare Messer *D* und *E* in gleichen resp. beliebigen Volumina weggestrichen; die von zwei Tellern fallenden Componenten werden durch Falltrichter und eine Transportschnecke aufgenommen, gemischt und einem Anfeuchte-Apparat zugeführt, der aus einem Blechcylinder besteht, in dem eine verticale, mit Windflügeln, die um ihre Axe drehbar sind, versehene Welle ca. 40—50 Umdrehungen in der Minute macht. Das Anfeuchten wird durch 2 Brausen, die mit Zerstäubungsvorrichtung versehen sind, besorgt. Der Betrieb ist continuirlich.

Fig. 114.



Kugelmühle mit Zwischenwänden und Fördersternen von Bittinger & Hörmann (D. P. 39066) (Thonind. Z. **11,** 22). Diese Kugelmühle besteht aus einer geschlossenen Trommel, welche durch Scheidewände in mehrere Abteilungen geteilt ist. Diese stehen durch in den Wänden angeordnete Fördersterne unter einander in Verbindung. Letztere bestehen aus zwei Kegelflächen, die durch Stege mit einander derart verbunden sind, dass Canäle gebildet werden, durch welche das Mahlgut von einer Kammer nach der benachbarten befördert wird. Das Mahlgut wird durch Schnecken zu- und abgeführt, während die Zerkleinerung des Mahlgutes durch Kugeln verschiedener Grösse bewirkt wird.

Zerkleinerungs- und Mahl-Maschine mit schwingendem, walzenförmigen stehenden Mahlstein von Jul. Roemheld in Mainz (D. P. 39724) (Dingl. **266,**

16) ist ein Kollerrad, das mittelst Excenterantrieb auf einer halbkreisförmig-muldenförmigen Bodenfläche hin- und herschwingt. Die Stücke werden ähnlich wie beim Sectorator aufgegeben, successive zerkleinert und fallen durch Roste am tiefsten Punkte der Mulde.

Fraser's Centrifugal-Pulverisateur ist eine Schleudermühle und besteht aus einem Stahlcylinder, der innen centrisch eine Axe hat, die kreuzweise vier Stahlwellen an Armen trägt, welche in länglichen Lagern spielend durch Centrifugalkraft beim raschen Rotiren der Mittelwelle an die Wände des Stahlcylinders drücken. Vier weitere Arme tragen Zerteilungsgabeln. Das Grobgut wird von oben zugeführt. Eine Flügelschraube bläst das Feine seitwärts gegen Stahlsiebe. Kraftbedarf bei einer stündlichen Leistung an Feingut von 800—1200 kg $4^1/_2$ Pferdekräfte. Reparaturkosten $1^1/_3$ Pf. per 50 kg Feingut (Thonind. Z. **12**, 33).

Verfahren zur Herstellung eines Thonerdehydrat und lösliche Kieselsäure enthaltenden Zusatzmaterials für Portland-Cement von C. Heintzel (D. P. 38692). Durch das neue Zuschlag-Material soll das Abbinden des Cements beschleunigt und die Festigkeit desselben erhöht werden. Zur Herstellung desselben wird Bauxit oder feuerfester Thon mittelst Schwefelsäure aufgeschlossen, durch Sodalösung Thonerdehydrat gebildet, durch Auslaugen alle schwefelsauren Salze entfernt, während lösliche Kieselsäure und Thonerdehydrat zurückbleiben.

Verfahren, rasch bindenden Cement durch Anwendung hygroskopischer Salze in langsam bindenden zu verwandeln, von C. Heintzel (D. P. 42344). Um rasch bindenden Cement in langsam bindenden zu verwandeln, wird derselbe mit $^1/_2$ bis 2 Proc. eines hygroskopischen Salzes vermischt (Chlorcalcium, Chlormagnesium oder ein Salzgemisch, welches diese Stoffe als wesentliche Bestandteile enthält) und dann gemahlen.

Gleichzeitige Darstellung von Schwefelsäure und Cement. Ungefähr 1266 Pfund Gyps werden gepulvert und innig mit circa 400 Pfund gepulvertem Thon gemischt, worauf man mit wenig Wasser zu Blöcken formt. Das Gemisch wird sodann in einem geeigneten Ofen calcinirt, wobei die Kieselsäure des Thones Silicate von Kalk und Thonerde bildet, unter Austreibung von Schwefelsäure und vielleicht etwas schwefliger Säure und Sauerstoff aus dem Gyps (wol hauptsächlich schwefliger Säure). Die entwickelten Dämpfe werden in mit Blei gefütterten Kammern gekühlt und die condensirte Schwefelsäure gesammelt, während die Dämpfe der schwefligen Säure entweichen und nach gewöhnlichem Verfahren in Schwefelsäure umgewandelt werden. Der beim Calciniren hinterbliebene Rückstand ist hydraulischer oder Portland-Cement. (Engl. P. 7355 vom 1. Juni 1886. U. Cummings, Buffalo, New-York). (Aehnliche Vorschläge, die Schwefelsäure des Gips zu gewinnen, sind schon oft gemacht worden, aber in der Ausführung gescheitert an dem starken Brennmaterialverbrauch).

Aus dem Umstande, dass Hochofenschlacke und Portland-Cement an sehr verdünnte Salzsäure, an Chlorammon und Chlormagnesium sehr viel

Kalk, aber keine Kieselsäure abgeben, schliesst Knapp (Dingl. **265**, 184), dass der ausgezogene Kalk nicht das Product der Aufschliessung eines kalkhaltigen Silicates sei; übrigens hat der Kalkgehalt bei Schlacke und Cement verschiedene Eigenschaften, bei der geschmolzenen Schlacke ist der Kalk aufgelöst in verflüssigtem Zustande, völlig legirt, nicht mehr hydratbildungsfähig, während der Zustand der Sinterung im Portland-Cement nur einen Zustand der Verdichtung, eine beginnende Legirung des Kalkes hervorbringt, welcher eben noch die Bildung von Hydrat mit Wasser zulässt. Sowol Schlacken als Portland-Cement sind nicht als chemische Verbindungen, sondern als physikalische Gemenge aufzufassen.

Ueber Trass und Trassmörtel (D. T. u. Z. Z. **18**, 46. 47). Nach den technischen Bestimmungen für Bauausführungen der Kgl. Eisenbahndirection Köln soll der Trass enthalten: 19 Proc. lösl. SiO^2 7·5 AlO^3, 26 in Salzsäure lösliche Basen und 47·5 unlösliche Bestandteile; je mehr lösliche Bestandteile, desto besser. Der Gehalt an Glühwasser beträgt beim besten Plaidter Trass 5·92 Proc., beim Brohler Trass 4·93 Proc., beim Bugtrass nur 2·0 Proc. Die Erhärtungsfähigkeit im Wasser soll bei einer Wassertemperatur von 36° R. und 2 Tln. Trass auf 1 Tl. Kalk-Teig nach 9 Stunden so gross sein, dass die Vicat'sche Nadel von 1·5 mm Durchmesser und 2·5 kg Belastung nicht mehr als 6 mm eindringt. Auf die Erhärtung wirkt nach vielfachen Versuchen der Wärmegrad im quadratischen, die Zeit im einfachen Verhältnis. Die besseren Trasse sind bei gleicher Mahlung die schwereren. Stahl giebt an, dass die Feinheit der Mahlung das Wichtigste bei gutem Trass sei. Derselbe hat mit 1 Tl. Sand und 1 Tl. Kalk eine Zugfestigkeit von 12·15 kg bei einer 5000 Maschenfeinheit,

von	9·55	kg	bei	einer	Feinheit	zwischen	2500	und	5000	Maschen
„	6·7	„	„	„	„	„	900	„	2500	„
„	2·51	„	„	„	„	„	120	„	900	„
„	1·85	„	„	„	„	„	60	„	120	„

Daraus wird geschlossen, dass nur die Oberflächen der Trassteilchen vom Kalk erreicht, benetzt und verkittet werden.

Die Wirkung von Magnesiazusatz zu Portland-Cement hat R. Dyckerhoff neuerdings studirt (Thonind. Z. **12**. 25) und gefunden, dass die Ausdehnung der magnesiahaltigen Portland-Cemente erst nach 4 Wochen beginnt; von 4 Wochen bis 26 Wochen nimmt die Festigkeit nicht mehr wesentlich zu, von da ab bis zu 1 Jahr dagegen nimmt sie wesentlich ab und geht unter die 7 Tage Festigkeit herab. Nach den Normen kann daher magnesiahaltiger Portland-Cement nicht beurteilt werden. Mit dem Klebe'schen Ausdehnungsmesser gemessen, erreicht die Ausdehnung nach 1 Jahr das 13fache der Ausdehnung nach 7 Tagen und ist 8 mal so gross wie bei Portland-Cement ohne Magnesia.

Ueber Erhärtung und Bewährung von Portland-Cement im Seewasser berichtet Schumann (Thonind. Z. **12**. 30). Von grossem Einfluss auf die Bewährung von Portland-Cement im Seewasser ist die Qualität des Anmache-

Wassers. Es soll stets Süsswasser zum Anmachen vorgezogen werden. Ferner ist von wesentlichem Einfluss die Dichtheit des Mörtels. Die Dauerhaftigkeit scheint durch das stetige Fortschreiten der Festigkeit von Cementproben in Meerwasser bewiesen. Gegenteilige Erfahrungen, besonders in England, sind auf das zu geringe Gewicht der verwendeten Betonblöcke, die ausserdem zu porös und mit zu wenig Cement verfertigt wurden zurückzuführen. Man soll nur mit Mischungen von 1 Cement zu 2 Sand zu 3 Kies arbeiten und Blöcke von 40000 kg Gewicht anfertigen.

Ueber die Festigkeitsverhältnisse von Portland-Cement-Mischungen unter verschiedenen Erhärtungsbedingungen referirt R. Dyckerhoff (Thonind. Z. 12. 26). Die neuen deutschen Normen für Portland-Cement wurden regierungsseitlich genehmigt.[1]) Die Schweiz hat neue verschärfte Normen eingeführt, welche sich von den neuen deutschen Normen in Folgendem unterscheiden: Dieselben umfassen anschliessend an die „Münchener Beschlüsse" die einheitliche Benennung der zur Mörtelbereitung gebrauchten Bindemittel: 1. Luftkalke, 2. hydraulische Kalke, 3. Roman-Cemente, 4. Portland-Cemente, 5. hydraulische Zuschläge, 6. Puzzolan-Cemente, 7. Gemischte Cemente. Daran schliessen sich die eigentlichen Normen, welche für Portland-Cement verschiedener Bindezeit den Fabrikanten zur Markirung derselben auf der Verpackung verpflichten. Als Normal-Fass ist nicht die deutsche Tonne = 180 kg Brutto, sondern ein Fass von 200 kg Brutto angenommen. Die schweizer Normen nennen ein Bindemittel raschbindend, welches innerhalb 15 Minuten abzubinden beginnt, die deutschen Normen präcisiren Raschbinder nicht, setzen dagegen mindestens 2 Stunden Bindezeit für Langsambinder an. Bei der Bestimmung der Bindezeit gehen die Schweizer Normen von der Normal-Consistenz aus. Dazu dient als Consistenzmesser ein an dem Normalnadel-Apparat anzubringender Metall-Cylinder von 1 cm Schaftstärke und 300 g Gewicht, der bei normaler Consistenz 5 mm über dem Boden des in einer 4 cm hohen und 8 cm weiten Dose befindlichen Cementbreis stehen bleiben soll. Die deutschen Normen geben als geeigneten, die Normal-Consistenz erzeugenden Wasserzusatz 27—30 Proc. an. Bezüglich der Volumbeständigkeit schreiben die Schweizer Normen für Portland-Cement und Puzzolan-Cement auch die verschärfte Darrprobe vor. Zeigen die Darrproben Verkrümmungen resp. mit Verkrümmungen verbundene Kantenrisse, so ist der betreffende Cement von der Verwendung an der Luft auszuschliessen. Die deutschen Normen haben die Darrprobe dagegen als unzuverlässig und zu Trugschlüssen führend verworfen. Die deutschen Normen fordern 10 Proc. Maximal-Sieb-Rückstand auf dem 900-Maschensieb, die schweizer Normen begnügen sich mit 15 Proc. Die Anforderungen an die Zug- und Druckfestigkeit sind für Portland-Cement in beiden Ländern 16 kg Zug- und 160 kg Druckfestigkeit pro cm^2 nach 28 Tagen Wassererhärtung. Maschinelle Anfertigung der Probekörper geschieht nach den deutschen Normen

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 179.

facultativ mit dem Böhme'schen Schwanzhammer, nach den schweizer Normen mit der Klebe'schen Fallramme.

Ueber die Volumbeständigkeit hydraulischer Bindemittel von L. Tetmajer. Begründung der obligatorischen Darrprobe (Thonind. Z. **11**, 40, 41).

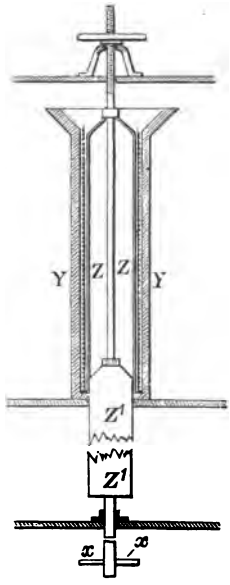
Maschine zur Bestimmung des Druckwiderstandes von Materialien von Schickert (D. P. 18790) ist ein Hebelapparat mit 4facher Uebersetzung von 1:500, der bis 50·000 kg Druck ausüben kann und speciell für Cementprüfung construirt ist. Ein fein gedachter und ausgeführter hydraulischer Druckapparat für den gleichen Zweck ist von L. Tetmajer angegeben und von Amsler in Schaffhausen ausgeführt. Derselbe arbeitet rasch und exact unter Vermeidung von Reibungswiderständen und mit automatischer Bezeichnung der Bruchgrenze an einem Quecksilber-Manometer.

Em. Thieben in Pilsen stellt Schreibtafeln aus Sorel'schem Magnesia- oder Zinkkitt, hydraulischem Cement, Marmorcement und dergl. her. (Thonind. Z. **11**, 25). Gebrannter und gemahlener Magnesit wird mit $^1/_3$ Volumen Quarz, Marmor, Spath gemengt und mit Chlormagnesiumlösung oder mit Salzsäure befeuchtet; die Masse wird in einem Desintegrator, dessen innere Teile aus Hartgummi gefertigt sind, gut durchgearbeitet und gesiebt. Zur Formung wird zunächst eine glatte Hartgummiplatte in die Form gelegt, dann die Masse eingefüllt, abgestrichen, mit einer glatten Hartgummiplatte bedeckt und bei einem Drucke bis zu 300 at gepresst. Die mit den Gummiplatten ausgehobene gepresste Tafel wird in Gummileinwand gehüllt und beschwert. Nach einigen Tagen ist sie erhärtet und wird nun zur Aufhebung der Porosität der Oberfläche mit einem Brei aus Magnesit und Chlormagnesiumlösung oder Salzsäure bedeckt und nach Entfernung der überschüssigen Masse mit Leinen glatt gerieben. Es werden jetzt die Tafeln wieder in Gummileinwand gehüllt, in Stössen gepackt und unter Beschwerung der endgültigen Erhärtung überlassen. Liniirungen etc. werden beim Pressen auf den Tafeln erzeugt, indem man die Gummiplatten vorher mit Anilinfarben bedruckt, wobei man von jeder Gummiplatte sechs bis acht Abdrücke auf Schreibtafeln erhält. Die anderen genannten Massen werden in gleicher Art verwendet (D. P. 17735).

Das System Monier, Eisengerippe mit Cementumhüllung, herausgegeben von G. A. Wayss, hat rasch grosse praktische Verbreitung gefunden und vereinigt in glücklicher Weise die Ausnützung der Festigkeitseigenschaften von Eisen und Cement.[1]) Bei dem Bekleiden aufrecht stehender Metallgerippe mit Cement (Fig. 115) wird dieses Gerippe in einer Form Y um einen falschen, aus verticalen Eisenstangen gebildeten Kern Z herum angeordnet, welcher mit einem vollen Kern Z^1 verbunden ist. Dieser muss der Aufwärtsbewegung des ersteren folgen, wobei der Kern Z^1 den Cement vor sich her und gegen die Innenwandung des Gerippes drückt, dergestalt, dass das Metallgerippe auf beiden Seiten gleichmässig mit Cement bedeckt wird. Das Anhaften des

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 174.

Fig. 115.



Cements an dem Kerne wird durch zeitweiliges Drehen des letzteren mittelst des Handgriffes *x* verhindert (Jos. Monier in Passy-Paris (D. P. 39651). D. T. u. Z. Z. **18**, 29).

Verfahren zur Herstellung von porösen Körpern aus Cement von E. Matthes und Weber in Duisburg (D. P. 34888 vom 27. Mai 1884). Die porösen Körper sollen zur Filtration und Diffusion von ätzenden Flüssigkeiten dienen. Der Cement wird mit conc. Lösungen von Kochsalz und anderen Salzen der Alkalien, alkalischen Erden und Metalle oder auch mit solchen Säuren angerührt, welche mit den Basen des Cements lösliche Verbindungen bilden, z. B. mit Salz-, Salpeter- oder Essigsäure. Beim Abbinden des Cements entzieht derselbe den hinzugesetzten oder aus den Säuren entstandenen Salzlösungen das Wasser, wobei sich die Salze in fester Form fein verteilt in Cementkörper ausscheiden. Nach dem Trocknen und Auslaugen zeigt der Cementkörper dann eine gleichmässige Porosität.

Maschine zur Bereitung von Stampfbeton von Alfred Kunz in Kottern bei Kempten. Durch

Fig. 116.

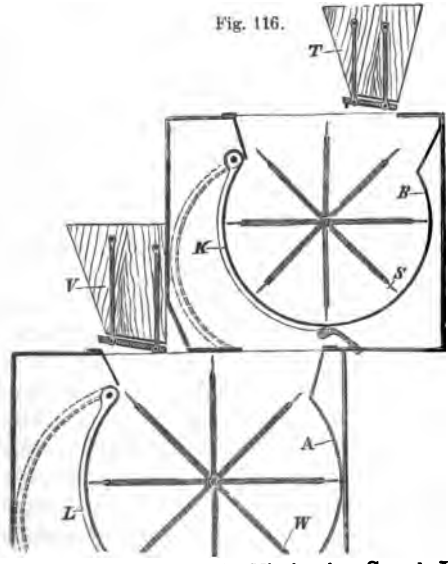


Fig. 117.

Trichter *T* wird in die Trommel *B* in einem bestimmten Verhältnis Sand und Cement gefüllt und durch das rotirende Mischrad *S* gemengt. Darauf öffnet man die Klappe *K*, wodurch das Gemenge in die Trommel *A* gelangt, in welche vorher durch Trichter *V* das entsprechende Kiesquantum eingefüllt ist. Das ganze Gemenge wird alsdann unter Wasserzusatz durch Drehen des Mischrades *W* vermischt und durch Oeffnen der Klappe *L* der fertige Beton aus der Trommel entfernt. Die Mischräder *S* und *W* sind mit dreh- und verstellbaren, wegen der Nasen *n* schräg stehenden Schaufelblättern *G* versehen (D. P. 42407).

Hans Hauenschild.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Cement, künstlichem und natürlichem (Tuff, Puzzolane etc.) . .	384 329	3 989 828	350 178	3 659 156

XXII. Künstliche Steine.

Straub beschreibt (D. P. 39436) ein Verfahren zur Herstellung einer Putz- und Steinmasse aus Gyps. Dieselbe besteht aus einem innigen Gemenge von Leim, Wasser, Leinölfirniss und Salz- oder Schwefelsäure dem soviel Gyps zugesetzt worden ist, dass eine teigartige, leicht formbare Masse entsteht. Um dieses Material zur Herstellung von Wandverkleidungen und dergl. verwenden zu können, muss man es durch Wasserzusatz auf Mörtelconsistenz bringen, was dadurch geschieht, dass man zu dem heissen mit Wasser verdünnten innigen Gemenge der genannten Materialien soviel zerkleinerten calcinirten Gyps oder kohlensauren Kalk zusetzt, als zum Aufsaugen der Flüssigkeit notwendig ist.

Eine künstliche Steinmasse wird nach Schauenburg (D. P. 39942) wie folgt erhalten: In 5—8 Teile einer 10proc. Lösung von Colophonium in Alkohol, welche durch Farbstoffe, z. B. Teerfarbstoffe, gefärbt werden kann, werden 20 Teile gebrannten Gyps oder Tripolith eingetragen, dann, um den Beginn der Ausscheidung des Harzes aus der Lösung zu bewirken, 10 Teile Wasser hinzugesetzt, der entsprechende Brei auf's innigste verrieben, in Formen gegossen, freihändig geformt oder mit einer anderen gefärbten Steinmasse zu künstlichem Marmor, Porphyr oder Granit vermischt und die Formstücke an einem warmen Orte getrocknet. Hierbei verdunstet der Alkohol, das Harz und die Farbstoffe scheiden sich infolge dessen mit einander in feinster Verteilung aus, der Gyps bindet das zurückbleibende Wasser und die Steinmasse wird, indem sie durch die verschiedensten Zustände von Plasticität hindurchgeht, allmälig völlig fest. Sie ist sehr fest und zähe, lässt sich wie andere künstliche Steine bearbeiten (sägen, feilen, drehen, schleifen und poliren) und verliert wegen ihres Gehaltes an Harz bei Berührung mit Flüssigkeiten ihre Farben nicht.

G. Lilienthal (D. P. 41233) stellt eine plastische Masse, bestehend aus Aetzstrontian, Caseïn und gepulvertem Marmor oder Kalkstein dar. Vorteilhaft soll folgendes Mischungsverhältnis sein: 1. gepulverter Marmor oder Kalkstein 3—4 Tle., 2. Aetzstrontian 1 Tl., 3. ausgepresster Käsestoff etwa der sechste Teil des Gesamtgewichts von 1 und 2. Dieses Gemenge wird durch geeignete Rührvorrichtungen oder andere Mischapparate innig

unter einander gemischt. Hierbei verbindet sich der Aetzstrontian mit dem Käsestoff zu einem Bindemittel von ausserordentlicher Kraft, welches den aus dieser Masse gefertigten Gegenständen eine grosse Härte und Zähigkeit verleiht. Die gut gemischte Masse wird nun unter entsprechendem Druck in Formen gepresst.

Ein Verfahren zur Herstellung von säurebeständigen Behältern beschreibt A. Grothe (D. P. 41174). Eine Mischung von 18 kg Teerpech, $10^1/_2$ kg Steinkohlenteer und 10 kg Lehmstaub wird zusammengeschmolzen, unter Hinzufügung einer Mischung von 0·625 Steinsalz, 0·25 kg Salmiak und 0·4 kg Antimonpulver mit 3 kg heissem Spiritus gekocht und dies Product in passende Formen gegossen.

Plastische Gegenstände aus erhärtetem Asbest werden nach Jackson (D. P. 39555) dadurch hergestellt, dass fasriger Asbest am besten als Garn, mit einer Schellacklösung oder einem Firniss, wie er zum Bestreichen von Oefen angewendet wird, getränkt und annähernd in die gewünschte Form, meistens durch Pressen gebracht wird. Der Gegenstand wird sodann erhitzt, um das Bindemittel teilweise zu zerstören, und in heissen Formen einem möglichst starken Drucke und viele Stunden einer Temperatur von über 400° C. ausgesetzt.

Eine Masse zur Herstellung von Schleif- und Polirscheiben erhält man nach Wictorin (D. P. 39799) durch Zusammenkochen von 1 Tl. Leim, 1–1·5 Tl. Korkspänen, 1 Tl. Schmirgel und ev. 0·1 Tl. Syrup.

Die Deutsche Asphalt-Actiengesellschaft der Limmer und Vorwohler Grubenfelder giebt (D. P. 40020) ein Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen bituminösen Strassenbaumaterials für Stampfarbeit an. Man rührt gepulverten Kalkstein oder Asphaltstein (65—$62^1/_2$ Proc.) mittelst eines heizbaren Mischapparates in heisse Kalkmilch (35—38 Proc. von einem Gehalt von 8 Proc. Aetzkalk) ein und stellt aus dem erhaltenen Schlamme und geschmolzenem gereinigten Bitumen (Erdharz, natürlichem Mineralteer, Asphalt goudron) durch weiteres Mischen bei 50° C. eine innige Emulsion her, giesst dieselbe in Formen, zerlegt die erkaltete Masse in Briquettes, trocknet letztere an der Luft und mahlt sie. Das gewonnene gleichförmige Steinpulver dient zur Stampfarbeit für Strassenbau.

Friedheim.

XXIII. Explosivstoffe.

1. Schiesspulver.

Das Bestreben der Pulvertechniker geht neuerdings namentlich dahin, den Rauch und Geruch der Schiesspulver-Gase zu vermindern. In dieser Beziehung ist besonders die Pulverfabrik Rottweil thätig. Durnford (Engl. P. 3578/1887) will ein gutes, wenig Rauch bildendes und wenig hygroskopisches Gewehrpulver erzielen, indem er die Kohle durch trockene

Destillation von Kork in geeigneten Cylindern darstellt. 20 Tle. dieser sehr leicht entzündlichen, leichten und wenig hygroskopischen Kohle werden mit 80 Tln. Salpeter vermischt, worauf man dem Gemische 1 bis 10 Proc. Schwefel zusetzt.

Die Herstellung von braunem Schiesspulver[1]) bezwecken die Patente von O. Bowen (Engl. P. 14052/1887) und von J. N. Heidemann (Engl. P. 16314/1887). Ersterer benutzt Abfälle von Buchen- und Birkenholz zur Bereitung der Pulverkohle und treibt die Verkohlung nur so weit, dass die Farbe chocoladenbraun wird. Letzterer unterwirft Stroh der trockenen Destillation, bis chocoladebraune Farbe der Kohle erreicht ist und mischt 18 Tle. dieser Kohle mit 79 Tln. Salpeter und 3 Tln. Schwefel.

W. Hope (Engl. P. 14914/1887) ersetzt einen Teil oder die gesamte Menge Kohle im gewöhnlichen Schiesspulver durch Stärkemehl, Zucker, Mehl oder andere Kohlenhydrate, oder auch durch Bitumen oder fette Kohlenwasserstoffe. Bowen, Tomkins und Cobledick (Engl. P. 3953/1887) verkohlen die Körner von Mais und anderen Getreidearten und benutzen die erhaltenen Kohlekörner in der Schiesspulverfabrikation.

Ein geruchloses Schiesspulver gab Ch. Fr. Hengst (Engl. P. 16783/1887) an; neue Schiesspulver Glaser (Fr. P. 185051) und C. J. Olds (Ver. St. P. 381507) und Neuerungen in der Fabrikation von Schiesspulver W. H. Nobb (Engl. P. 16595/1887) und P. A. Oliver (V. St. P. 382825).

Bei den japanesischen Blitzähren hat man nach H. Schwarz (Dingl. **268**, 94) folgende chemische Umsetzung:

$$6KNO^3+10S+10C=K^2SO^4+K^2S^4+K^2S^5+6N+7CO^2+3C.$$

In der glühenden Kugel, bei welcher die Wärme von aussen durch Verbrennung des Schwefelkaliums aufrecht erhalten wird, setzt sich die Kohle mit dem entstandenen schwefelsauren Kali nach der Formel: $K^2SO^4+3C=K^2S+2CO+CO^2$ um. Das entstehende Gas schleudert nun sehr geringe Mengen der Masse nach aussen, wobei sich nicht nur der Process der Verbrennung des Kaliumpolysulfides, sondern auch die Reduction des Kaliumsulfates energisch fortsetzt, worauf eben die Teilung der Funken zurückzuführen ist.

2. Nitrocellulose.

Ueber die Nitrirung von Cellulose hat F. Nettlefold (Chem. N. **55**, 306) Mitteilungen gemacht. Während man aus Baumwolle bekanntlich leicht Trinitrocellulose erhalten kann, entstehen bei Nitrirung von Holzcellulose complicirtere Verbindungen. So steht nitrirtes Fichtenholz mit 11·2 Proc. Stickstoff zwischen Dinitrocellulose und $C^{24}H^{37}(NO^2)^3O^{20}$, die Nitroverbindung im Schulze'schen Sprengmittel mit 10·4 Proc. Stickstoff entspricht einer Zusammensetzung zwischen $C^{24}H^{33}(NO^2)^7O^{20}$ und $C^{24}H^{32}(NO^2)^8O^{20}$.

Wird Baumwolle mit verdünnten Säuren nitrirt, so liefert sie eben solche Verbindungen; z. B.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 165; **9**, S. 197.

Verbindung von 10 Proc. N = $C^{24}H^{33}(NO^2)^7O^{20}$
„ „ 8·2 „ = $C^{24}H^{35}(NO^2)^5O^{20}$.

Aus Anlass mehrfacher Brände in den Säure-Centrifugen der Schiesswollfabrikation haben die englischen Explosivstoff-Inspectoren nach O. Guttmann (Dingl. **265**, 279) Versuche angestellt und gefunden, dass besonders bei warmem Wetter Wasser, noch mehr aber vegetabilisches Oel, selbst in der Menge von einem Tropfen, Entzündung hervorruft, und dass mineralisches Oel diese Gefahr wesentlich verringert. Auch die Dauer der Ausschleuderung, Temperatur der Luft u. dgl. sind von Einfluss bei derartigen Unfällen.

Ueber die Einwirkung der hygroskopischen Eigenschaften von Natron- und Kalisalpeter auf Schiessbaumwolle hat F. Nettlefold (Chem. N. **1887**, 241) Versuche angestellt. Es wurden Zündpatronen von 23 mm Durchmesser und 32 mm Höhe verwendet und zwar 1. mit etwas Kalk und 30 Proc. Kalisalpeter, 2. mit Kalk und 30 Proc. Natronsalpeter, 3. ohne Kalk, nur mit 30 Proc. Natronsalpeter. Die Resultate waren folgende:

		1. Proc.	2. Proc.	3. Proc.
a	In freier feuchter Luft 195 St.	+ 8·4	+ 21·4	+ 15·3
	Nach neuerlichem Trocknen	− 8·5	+ 2·3	+ 1·9
b	In freier feuchter Luft 173 St.	+ 3·1	+ 22·3	+ 22·1
	Nach neuerlichem Trocknen	− 3·5	+ 0·01	+ 0.15
c	In feuchtsattem Raume 98 St.	+ 0·2	+ 13·9	+ 15·4
	Nach neuerlichem Trocknen	− 4·4	+ 0·4	+ 1·3

Feinkörnige Nitrocellulose wird von der Deutschen Sprengstoff-Actien-Gesellschaft (D. P. 36061) aus den Früchten des Steinnussbaumes hergestellt. Die Steinnuss, welche in ausgedehntem Maasse zu Knöpfen verarbeitet wird, ist ausserordentlich hart und spröde, enthält bis zu 92 Proc. Cellulose und nur wenig fremde Stoffe. Die Zellen sind sechseckig und durchlöchert. Die Frucht wird zerkleinert, mit alkalischer Lauge gekocht, gewaschen, getrocknet und nitrirt. Das Product ist körnig, sandartig, glatt und nicht faserig. Das Steinnusspulver wird nach O. Guttmann (Dingl. **263**, 148) eben wegen seiner grossen Dichtigkeit eine vollständige Nitrirung schwierig machen. Wenn es dagegen gelingt, auf bequeme Weise die so erhaltene Nitrocellulose zu pressen, so wird das specifische Gewicht weit höher als das der gepressten Schiesswolle sein, womit gerade für jene Zwecke, denen Nitrocellulose dient, ein wesentlicher Vorteil verbunden ist. Diese zwei Bedenken sind jedoch keineswegs leicht zu überwinden, und muss deshalb der praktische Erfolg abgewartet werden.

Zur Herstellung rauchloser Sprengstoffe mischt Abel (Engl. P. 14803, 1887) Nitrocellulose oder irgend eine feste explodirbare Nitroverbindung mit 10—15 Proc. ihres Gewichtes trockenem gepulvertem Ammoniumnitrat, befeuchtet die Mischung mit Petroleum oder Petroleumbenzin oder einem Gemisch beider Flüssigkeiten und bringt sodann die Masse in die gewünschte Form. Ein wasserdichter Ueberzug wird erzeugt durch Firnissen

oder durch Behandeln der Masse vor oder nach dem Formen mit einem Agens, welches Nitrokörper teilweise zu lösen und zu härten vermag. Nach einer Modification des Verfahrens tränkt man die comprimirte Nitroverbindung mit einer Lösung von Ammoniumnitrat und behandelt das getrocknete Product wie angegeben.

Ein Schiesspulver aus Nitrocellulose, welches neben leichter Brennbarkeit auch Härte und Dichte genug hat, um langsam zu verbrennen, ohne jedoch die den sogen. chemischen Pulvern meist eigene sprengende Wirkung zu besitzen, liess sich Johnson (Oest.-Ung. P. 2387) patentiren. Zur Erzeugung von Jagdpulver werden 68 Tle. Dinitrocellulose, 25 Tle. salpetersaurer Baryt, 6 Tle. salpetersaures Kali und 1 Tl. Ultramarin unter Wasserzusatz innig gemischt, in einer Trommel gekörnt und getrocknet. 100 Tle. dieser Körner werden mit einer Lösung von 10 Tln. Kampher in 50 Tle. Benzin getränkt und 15 Minuten lang der Einwirkung überlassen. Sie werden hierauf in runde mit Rührwerk und Helm versehene Pfannen gegeben, diese durch warmes Wasser, Dampf oder heisse Luft erwärmt und das Benzin durch eine Kühlschlange aufgefangen, wodurch das zurückbleibende Pulver mit krystallinischem Kampher durchsetzt ist. Durch fortgesetzte Erwärmung schlägt sich dann der Kampher am Helm als Sublimat nieder. Hierauf wird das Pulver ausgeräumt und kurze Zeit nicht über 100° erwärmt und schliesslich der Luft ausgesetzt, um die Luftfeuchtigkeit aufzunehmen. Zur Herstellung eines Militärpulvers nimmt man 35 Tle. Dinitrocellulose, 60 Tle. salpetersauren Baryt und 5 Tle. Holzkohle oder Lampenruss. Nach O. Guttmann (Dingl. **267**, 423) dürfte auf diesem Wege ein allen Anforderungen entsprechendes Pulver kaum zu erreichen sein.

Die Darstellung von granulirter Nitrocellulose liess sich R. Bernstein patentiren (Engl. P. 12778, 1887).

Anhang: Das Celluloid.

Eine celluloidähnliche Masse stellt Gérard (D. P. 40373) her, indem er 5 Tle. Gelatine in 30 Tle. Eisessig und 10 Tle. Trinitrocellulose in 30 Tle. Eisessig löst. Diese beiden Lösungen werden mit Hilfe einer geeigneten Mischvorrichtung sehr innig mit einander gemischt; die hierdurch entstandene Paste wird mit so viel Eisessig versetzt, dass die Gesamtmenge 125 Gewichtsteile beträgt und an festen Stoffen (Gelatine und Trinitrocellulose) 15 Gewichtsteile enthält. Aus dieser Masse lassen sich Platten und Fäden herstellen. Durch einen Zusatz von Chlorcalcium soll das Product unverbrennlich gemacht werden, durch einen Zusatz von Kleber oder Glucose geschmeidig. Will man Fäden daraus herstellen, so setzt man zweckmässig 5 Proc. Glycerin und eine Spur Ricinusöl oder Leinöl zu. Zur Fabrikation von Firniss fügt man noch mehr Eisessig und Gummilack zu.

Als Lösungsmittel für Pyroxylin benutzt Amend (Ver. St. P. 372100) Amylchlorid in Verbindung mit Kampher.

Pyroxylin-Firnisse stellt Field (Ver. St. P. 381354) dar durch Lösen

von Pyroxylin in den Essigsäureestern der niederen Alkohole oder des Fuselöls, resp. in Gemischen von Naphta und den genannten Estern.

Compositionen und Firnisse, welche Pyroxylin als Basis enthalten, gab Crane an (Fr. P. 184548), ein Verfahren zur Darstellung von Celluloidlösungen, welche in der Kälte und an freier Luft angewendet werden, Lefort (Fr. P. 184425).

Zur Herstellung waschechter, farbiger Muster auf Celluloid wird letzteres nach Neupert (D. P. 40273) mit einer aus Wachs und Potasche bestehenden Masse imprägnirt. Darauf werden mit in Alkohol gelösten Farben die Muster auf das Celluloid aufgetragen.

Rechenschieber aus Celluloid werden von Dennert und Pape in Altona angefertigt.

Zur Herstellung von Druckplatten aus Celluloid oder aus Stoffen mit ähnlichen Eigenschaften, wie Xylonit, Fibrolithoid, Ebonit, überhaupt aus allen aus Dinitrocellulose hergestellten Producten, ohne Anwendung der Galvanoplastik oder der Aetzmethoden, bringen Brunner in Winterthur und Klary in Paris (Oest. P. v. 22. Aug. 1887) ein mittelst lichtempfindlicher Folie erhaltenes Relief durch Druck auf die anfangs bildsame, dann rasch consistent werdende Masse. Das Verfahren gleicht dem Abprägen von Gelatinereliefs in Gyps, Wachs, leichtflüssigen Legirungen etc., und das Neue liegt eigentlich nur in der Verwendung des Celluloids für Pressformen, welche direct zum Druck verwendet werden. Die Eigenschaft des Celluloids, bei 70° zu erweichen und sich in beliebige Formen pressen zu lassen, hat indessen schon zur Herstellung von Celluloidstempeln und Celluloiddruckplatten Veranlassung gegeben, und bieten dieselben gegenüber den auf galvanischem Wege hergestellten Bildern manche Vorteile, indem das Celluloid die feinsten Vertiefungen der Form annimmt und ferner hierbei die trennende Graphitschicht in Wegfall kommt. Auch nutzt sich das Celluloid sehr wenig ab. (Dingl. **267**, 61.)

3. Pikrinsäure.

Eine verheerende Explosion von Pikrinsäure fand im Juni 1887 in einer chemischen Fabrik bei Manchester statt. Die Explosion der auf 4000 kg geschätzten Masse war so stark, dass auf 45 m Entfernung Alles, auf 365 m leichte Gebäude nahezu zerstört, auf 6400 m Fenster eingeschlagen wurden und dass man die Explosion auf 48 km hörte. Bisher hielt man die Pikrinsäure für ungefährlich, so dass ihre Erzeugung selbst mitten in bewohnten Stadtteilen vor sich ging. In Folge dieses Unfalles wurde sie nun in England den übrigen Explosivstoffen gesetzlich gleichgestellt. Als wahrscheinliche Ursache der Explosion ergab sich folgendes: Durch Unvorsichtigkeit war bei oder in einem Trockenofen von Pikrinsäure Feuer ausgebrochen und fand hierauf in diesem Ofen, in welchem zeitweise auch salpetersaures Blei getrocknet wurde(!), durch Bildung eines Pikrates eine kleinere Explosion statt, wodurch Pikrinsäure in Folge der Hitze zum

Schmelzen kam und wahrscheinlich auf in der Nähe zerstreut umher liegende Bleiglätte floss. Hierdurch wurde ein Knallsatz gebildet, durch welchen alsdann in der Nähe stehende Fässer Pikrinsäure explodirten. Die aus diesem Anlasse stattgehabte Umfrage ergab die merkwürdige Thatsache, dass in verschiedenen Fabriken selbst Mengen bis zu 1000 kg Pikrinsäure verbrannten, ohne zu explodiren, dass aber eine selbst rohe Mischung von Pikrinsäure mit Bleiglätte, salpetersaurem Blei, Strontian oder Kalk u. dergl. eine heftig explodirende Mischung giebt, welche selbst in kleinen Mengen als Knallsatz für gewöhnliche Pikrinsäure dient. (O. Guttmann in Dingl. **267**, 473.)

Aus demselben Anlass von Berthelot (C. r. **1887**, 1159) angestellte Versuche ergaben, dass Pikrinsäure, obgleich sie, wenn frei angezündet oder erwärmt, nur verbrennt, dann doch explodirt, wenn sie in ein offenes Gefäss gebracht wird, welches vorher so erhitzt wurde, dass die Menge der eingeführten Pikrinsäure nicht genügt, um die Temperatur in der Mitte bedeutend herabzudrücken. Sie explodirt auch in kleinen Mengen, wenn sie sich inmitten eines hocherhitzten Raumes befindet. Dies ist für andere Explosivstoffe schon bekannt und bestätigt nur, dass auch die Pikrinsäure das allgemeine Verhalten teilt, also gleich vorsichtig zu behandeln ist.

Die Herstellung eines Explosivstoffes aus Pikrinsäure wurde E. Turpin in Paris patentirt (D. P. 38734). Pikrinsäure wird unter Ausschluss jedes oxydirenden Zusatzes gepulvert und comprimirt, oder aber mit einer Mischung arabischen Gummis oder mit einem geeigneten Fett, z. B. schweren Oelen oder mit einer etwa 3—5 Proc. Gallerte von Collodium in einer Aether-Alkoholmischung vermischt. Wird die Masse noch geschmolzen, so wird dadurch ihre Unempfindlichkeit bedeutend verstärkt.

4. Nitroglycerin-Sprengstoffe.

Die Verwertung der Abfallsäuren von der Nitroglycerin-Fabrikation nach Revillon wird in der Industrie (**1888**, 45) besprochen.

Zum Gelatiniren des Nitroglycerins war bisher eine Erwärmung auf verhältnismässig hohe Temperaturen notwendig. Um dieselbe zu vermeiden und die Gelatinirung bei jeder Temperatur ausführen zu können, bei welcher das Nitroglycerin noch flüssig bleibt, löst die Deutsche Sprengstoff-Actiengesellschaft in Hamburg (D. P. 42452) bis zu 10 Proc. Pikrinsäure in Nitroglycerin auf, mischt dann feingemahlene Nitrocellulose von der Collodiumwollenstufe in einer Menge unter, welche der gewünschten Consistenz der Gelatine entspricht und befördert den Process der Gelatinirung durch zeitweiliges Durcharbeiten. Je nach Art der verwendeten Nitrocellulose vollzieht sich der Process in längerer oder kürzerer Zeit. Bei einer reinen Tetranitrocellulose hat sich eine Behandlung von 2 Tagen als genügend erwiesen.

Lager von Kieselguhr sind in der Nähe von Stavanger (Norwegen) entdeckt worden. Sie enthalten 80—90 Proc. reiner Kieselerde und ge-

währen nach ungefährer Schätzung eine Ausbeute von 400000 cbm. Es se hierbei erwähnt, dass die Lager der Lüneburger Heide (an der Sootriet, bei Suderburg, Eschede, Hützel und Grevendorf) von ungleich grösserer Ausdehnung und viel reiner (bis zu 99 Proc. Kieselsäure im wasserfreien Zustande) sind. („Wes. Ztg.").

Neuerungen in der Fabrikation von Kieselguhr-Dynamit wurden Grüne (Engl. P. 16116) patentirt.

5. Neue Sprengstoffe.

Ein schiesspulverähnlicher Sprengstoff, bestehend aus Kalisalpeter, Natronsalpeter und Schwefelblüte, gemischt mit verhältnismässig kleinen Mengen Holzkohle, Ferrocyankalium, pikrinsaurem Ammonium und Sägemehl wurde Cornet und Yonck (Engl. P. 783) patentirt.

Die Bichel in Berlin patentirten Sprengstoffe (D. P. 39171) bringen — im Gegensatze zu so vielen anderen Neuerungen auf diesem Gebiete — ein einleuchtendes Princip zum Ausdrucke. Es sollen billige und relativ gefahrlose Sprengstoffe von mehr hebender als zerschmetternder Wirkung durch Mischung geschwefelter Kohlenwasserstoffe oder geschwefelter Oele mit Sauerstoffträgern und mit nicht explosiven oder explosiven Nitroverbindungen hergestellt werden. Harz- und Leinöl, Sonnenblumenöl, Harz- und Steinkohlenteer, sowie solche Destillate der letzteren, deren Siedepunkte zwischen 120 bis 200° liegen oder die über 250° siedenden Destillate aus Naphta werden mit pulverisirtem Schwefel (z. B. 28 Tle. Schwefel auf 100 Tle. Harzöl) in einer Retorte mit Rückflusskühler so lange gesiedet, bis der Schwefel vollständig geschmolzen und die Farbe der Flüssigkeit braun erscheint. Statt des Erhitzens am Rückflusskühler kann man auch in einer eisernen Retorte mit Steigerohr, das mässig fallend in eine gekühlte, gleichfalls eiserne Vorlage ausläuft, so lange erhitzen, bis die Flüssigkeit sämtlich überdestillirt ist. Letzteres Verfahren verdient wegen der Vermeidung einer nachträglichen Ausscheidung von Schwefelkrystallen aus der Flüssigkeit den Vorzug. Diese geschwefelten Kohlenwasserstoffe oder Oele mischen sich nun leicht und dauernd mit Nitrokörpern, und es macht der Schwefelgehalt die Explodirbarkeit des Gemisches durch die für brisante Sprengstoffe üblichen Detonationszünder möglich, obgleich die Mischung gegen Impulse, welche sonst Sprengmittel zur Explosion bringen, unempfindlich ist, und obgleich die angewendete Menge Kohlenwasserstoff in Verbindung mit an sich explosiven Nitroverbindungen sonst eine Explosion ausschliessen würde.

Die geschwefelten Kohlenwasserstoffe werden mit Natron- oder Kalisalpeter (als chemisch activen Aufsaugestoffen) und mit einer an und für sich nicht explosiblen Nitroverbindung (wie Nitrophenol, Nitrotoluol, Nitroxylol, Nitrocumol, Nitrobenzol) vermischt. Beispielsweise nimmt man 1 Tl. geschwefeltes Teeröl, 0·5 Tle. Nitrocumol und 9—10 Tle. Natronsalpeter.

Oder man mischt die geschwefelten Kohlenwasserstoffe mit explosiven Nitroverbindungen, wie z. B. Nitroanilin, Nitroglycerin, welche mit einem

inerten Aufsaugestoff (z. B. Kieselguhr) zu Patronenform gebracht werden. Mischt man z. B. 10 Tle. Nitroglycerin und 3 Tle. geschwefeltes Harzöl zusammen und stellt durch Beimengung von Kieselguhr eine plastische Masse dar, so erhält man einen Sprengstoff, welcher langsamer explodirt als die sonstigen brisanten Sprengmittel und infolge dessen weniger angreifend auf die unmittelbare Umgebung des Sprengobjectes wirkt, ohne dass dadurch die Menge des geworfenen Gesteines geringer wird. Hierzu kommt noch nach dem Erfinder als weiterer Vorzug, dass das Nitroglycerin durch die Beimischung des geschwefelten Kohlenwasserstoffes, welche sich sofort und ohne nachträgliche Ausscheidung (wie solche bei den ungeschwefelten Kohlenwasserstoffen eintritt) vollzieht, gegen Schlag ausserordentlich unempfindlich wird.

Ueber das von Roth erfundene Roburit[1]) wird in „Glückauf" (1887, No. 35) berichtet. Die Gegenwart des Chlors macht infolge seines lockernden Einflusses auf die Nitrogruppen letztere gegen den Stoss einer Knallquecksilberkapsel bei Gegenwart eines Sauerstoffträgers wirksamer, als wenn nur reine Nitroverbindungen zur Anwendung kommen, und zwar wird die Kraft des Sprengstoffes hierdurch um mindestens 20 Proc. erhöht. Das Roburit kommt entweder körnig oder als gepresste Masse in Form $2^1/_2$zölliger Cylinder zur Anwendung und ist gegen Schlag oder Druck unempfindlich. Bei Anwendung unter Wasser muss der Roburitcylinder in eine Messinghülse gesteckt und mittelst Zündschnur und Knallquecksilberfüllung zur Explosion gebracht werden.

Die chemische Zusammensetzung verschiedener Dynamite wurde durch die gerichtliche Verfolgung der Atlantic Giant Powder Comp. gegen verschiedene Fabrikanten von Sprengstoffen ermittelt. Es enthält demzufolge: Vulcan-Pulver: 32·6 Nitroglycerin, 49·5 salpetersaures Natron, 9·6 Kohle und 8·3 Schwefel. Neptun-Pulver: 32·6 Nitroglycerin, 45·0 salpetersaures Natron, 17·4 Kohle, 4·8 Schwefel und 0·9 Asche. Dynamit der Miner's Powder Co.: 32·9 Nitroglycerin, 49·8 salpetersaures Natron, 17·2 Kohle, Holz und teilweise verkohltes Holz, 1·1 Asche. Brady's Dynamit: 33·0 Nitroglycerin, 50·0 salpetersaures Natron, 10·0 Kohle und 7·0 Schwefel. Somit ergiebt sich, dass alle diese Stoffe Dynamite sind, in welchen Schiesspulver die Stelle der Infusorienerde vertritt. (Eng. 92, 1887.)

Die Herstellung eines Sprengstoffes durch Nitriren von Molke-Niederschlag liess sich R. Sjöberg (D. P. 39388) patentiren. Der durch Behandlung der aus Kuh- oder Ziegenmilch gewonnenen Molke mit Essig sich bildende, aus Milchzucker, Käsestoff und Zieger bestehende Niederschlag wird mit Salpetersäure von mindestens 1·400 spec. Gew., vermischt mit Schwefelsäure von ca. 1·830 spec. Gew. nitrirt, indem man ihn etwa eine halbe Stunde in dem Säuregemisch herumrührt. Das nitrirte Product wird unter Zusatz von kohlensaurem Ammon oder Natron bis

[1]) Tech.-chem. Jahrb. 9, 208.

zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und in mässig erwärmter Luft langsam getrocknet. Das erhaltene feine, krystallinische Pulver kann durch Zündhütchen zur Detonation gebracht werden, kommt aber durch Berührung mit Feuer, sowie durch Schlag oder Stoss nicht zur Explosion. Der Erfinder vermischt 30 Tle. dieses Nitroproductes mit 55 Tln. salpetersaurem oder oxalsaurem Ammoniak, 10 Tln. Astralöl und 5 Tln. Naphtalin. Eine andere explosive Mischung setzt sich zusammen aus 3 Tln. Nitroproduct, 55 Tln. salpetersaurem oder oxalsaurem Ammoniak, 27 Tln. chlorsaurem Kali, 10 Tln. Astralöl und 5 Tln. Naphtalin. Das oben genannte Astralöl wird aus Bergöl durch Abdestilliren der flüchtigsten unter 60° flüchtigen Bestandteile gewonnen. Das Oel ist klar, nahezu farblos, leicht fliessend und siedet bei 150°.

Das Silesit[1]) besteht aus 60 Tln. chlorsaurem Kali, 10 Tln. Fünffach-Schwefelantimon und 30 Tln. Zucker. Die beiden letztgenannten Bestandteile werden zuerst im Porcellanmörser zerrieben, und dann wird das chlorsaure Kali langsam hinzugefügt, wobei man 3 Proc. Wasser allmälig zutropfen lässt. Die Masse wird dann auf einem Brette mit einem hölzernen Stempel unter mässigem Drucke zerrieben. O. Guttmann (Dingl. 267, 423) macht auf das Gefahrvolle der ganzen Operation aufmerksam.

Ein neuer E. du Pond patentirter Sprengstoff (Ver. St. P. 363887) enthält Salpeter, Schwefel, Holzkohle, welche noch ihre faserige Structur hat und ein Kohlehydrat, wie Zucker.

Ein A. Nobel patentirter Sprengstoff (Engl. P. 5331, 1887) besteht aus einem innigen Gemisch eines Metallnitrats, -chlorats oder -perchlorats und Nitroglycerin, oder (nach Engl. P. 5330) aus einer innigen Mischung von gepulverten Nitraten oder Chloraten und Nitroglycerin, welches einen brennbaren Körper, wie Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Teeröl oder Kampher gelöst enthält.

Der Bolton'sche Sprengstoff (Engl. P. 1955) wird hergestellt durch Sättigen von gekörntem Kaliumchlorat oder einem anderen Chlorat oder einem Nitrat von analogen Eigenschaften mit einer Flüssigkeit, welche durch Lösen von Harz in Nitrobenzol erhalten wird. Die Sprengpatronen enthalten den festen und flüssigen Teil des Sprengstoffes bis zum Gebrauch getrennt. Die Chem. Z. macht auf das Umständliche der Anwendung zweier Patronen und einer beim Transporte leicht ausfliessenden Flüssigkeit aufmerksam.

Emmensite, ein neuer, Emmens (Fr. P. 188062) patentirter Explosivkörper, wurde in Amerika Versuchen unterworfen, welche günstige Resultate ergeben haben sollen. Der Emmensite kann nur durch Detonatoren zur Explosion gebracht werden (Chem. Z. 1888, 222).

Der Sprengstoff von Dulitz (Engl. P. 12838) wird dargestellt, indem man 20 Tle. von der gelatineartigen Masse, welche durch Lösen von 5 Proc. Schiesswolle in Nitrobenzol erhalten wird, mit 80 Tln. Kaliumchlorat ver-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 210.

mischt. Letzteres kann teilweise, aber nicht in höherem Masse als bis zu 10 Proc. durch einen anderen Sauerstoffträger ersetzt werden.

Der Lewin'sche Sprengstoff (D. P. 42893) wird hergestellt aus einer Mischung von 75 Tln. Dinitrocellulose, 5 Tln. Nitroglycerin, 6 Tln. Schiffspech oder Erdpech, 2 Tln. Harz, 5 Tln. Schwefel und 7 Tln. Holzmehl oder Dextrin.

Zur Herstellung des von Audouin erfundenen Emilits[1]) wird der Teil des Steinkohlenteeröles, welcher zwischen 185 und 250° siedet und in Alkali löslich ist, nitrirt. Phenol soll aus diesem Teeröl vorher entfernt sein.

Lamm's Bellit[2]) ist eine Mischung von Meta-Dinitrobenzol oder Mononitronaphtalin mit Ammoniak-Salpeter.

Sprengstoffe unter Benutzung von Schwefel oder aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen stellt Löwe (D. P. 43866) dar.

Der Kolbe'sche Sprengstoff (Belg. P. 80578) soll ebenso wie der Favier'sche[3]) speciell für Sprengungen in Kohlenbergwerken bestimmt sein Ersterer besteht aus einem Gemisch von Dynamit und Ammoniumcarbonat, -oxalat und -chlorat und soll bei seiner Explosion den Kohlenstaub nicht entflammen.

Sprengstoffe ohne Flammenentwickelung (Fr. P. 189428), eine explodirende Nitroamidoverbindung (Fr. P. 185084), die Anwendung organischer Chlorbromjodnitrokörper ohne Mitwirkung eines Oxydationsmittels für civile und militärische Zwecke (Fr. P. 185029) und eine neue Art von Sprengstoffen, gen. „explosifs métalliques" (Fr. P. 187348) liess sich Turpin patentiren.

Ein Sprengstoff „Oriasit" wurde Schückher, „Sandholit" Lewin (Fr. P. 185956), „Benzo-Glyceronitre" Heusschen (Fr. P. 182050), Silotwor v. Rucktetschell (Fr. P. 188560) patentirt. Ferner nahmen Patente auf neue Sprengstoffe Wohanka & Co. (Fr. P. 183740), Société anonyme des poudres et dynamites (Fr. P. 183828), Schönewerd (Fr. P. 183880), Borland (Fr. P. 188007), Nobel (Fr. P. 185179), Liebrecht (Belg. P. 80421), du Pont (Ver. St. P. 363887) und Sundström (Ver. St. P. 370025).

6. Sprengtechnik.

a) **Civil-Sprengtechnik.** „Grössere Sicherheit in Schlagwetter-Gruben!" heisst gegenwärtig die Losung. Viele, oft auch abenteuerliche Erfindungen sind auf diesem Gebiete zu verzeichnen. Die Grube „König" bei Neunkirchen (Saarbrücken) benutzt zur Prüfung von Explosivstoffen auf ihr Verhalten in Schlagwettern eine besondere Versuchs-Strecke, in welcher sie nach Belieben Gasgemische herstellen, Kohlenstaub aufwirbeln, Bohrlöcher anlegen, Patronen frei aufhängen kann. Zu gleicher Zeit tagen wieder in Deutschland und Oesterreich Schlagwetter-Commissionen.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 210. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 209. — [3]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 154.

Ein Sprengmittel, welches freihängend ein 10proc. Schlagwetter-Gemisch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlenstaub nicht zündet — wie die Neunkirchener Versuche finden zu wollen scheinen — giebt es nach Guttmann (Dingl. 267, 371) wohl kaum. Es ist anzunehmen, dass, je brisanter ein Explosivstoff, er desto grössere Sicherheiten bietet. In dieser Richtung müsste also Schiesswolle, welche gegenwärtig der brisanteste, praktisch verwendete Explosivstoff ist, am meisten leisten. Natürlich darf man damit nicht die sogen. Bergwerkspatronen (Tonite), ein Gemisch von 50 Proc. Schiesswolle und 50 Proc. salpetersaurem Baryt verwechseln, welche ebenso wenig mehr Schiesswolle sind, als ein 50 Proc. haltendes Dynamit Nitroglycerin ist. Einzelne Versuche in Neunkirchen haben auch gezeigt, dass Schiesswolle in 5—10proc. Schlagwettern nicht zündet. Freilich ist Schiesswolle für Sprengungen in der Kohle wenig vorteilhaft. So wird man sich schliesslich immer im Kreise bewegen: ist das Sprengmittel zu brisant, so zertrümmert es die Kohle; liefert es viel Stückkohle, so ist es nicht sicher. Zu erwähnen ist, dass nach den Versuchen in Neunkirchen Zündschnüre und elektrische Funken, wie zu erwarten stand, Gasgemische entzünden, Knallquecksilber, einer der brisantesten Stoffe, dies aber nicht thut.

Man hat in neuester Zeit wieder die (zuerst von Abel und Smethurst angewendeten) Wasserpatronen, richtiger Wassermäntel empfohlen. Es werden Papierhülsen von z. B. 30 mm Durchmesser und 400 mm Länge hergestellt, auf den Boden ein Holzpflöckchen gegeben und darauf eine Patrone von z. B. 20 mm Durchmesser und 210 mm Länge gesteckt. Die so zugerichtete Hülse wird mit Wasser gefüllt und mit einem Lettenpropfen verschlossen. Die neueren Versuche haben die älteren Bedenken gegen diese Sprengungsweise nicht behoben. So viele Versuche auch keine Entzündung der Gasgemische ergaben, so sind doch andere Fälle bekannt geworden, in denen das unerwünschte Gegenteil stattfand.

Man hat auch das Wasser durch nasses Sägemehl oder auch durch Krystallsoda („Soda-Patronen") ersetzt. In letzterem Falle bildet sich im Augenblicke der Explosion ein schützender Mantel von Wasserdampf. Der Zusatz von Krystallsoda hat aber den Nachteil, dass ein sehr grosser Teil der bei der Explosion frei gewordenen Wärme zur Verdampfung des Krystallwassers verbraucht wird. Der Sprengstoff wird schwächer als seinem Nitroglycerin-Gehalt entspricht, die Arbeit also teurer.

Mit der Hess'schen Knallquecksilber-Zündschnur ist nicht nur ein bequemer und billiger Ersatz für die elektrische Zündung, sondern durch passende Einrichtung auch die gefahrlose Zündung in Schlagwetter-Gruben gefunden. Hess versuchte zuerst, wie es in Frankreich für die *„tubes détonantes"* geschieht, Bleiröhren mit Schiesswolle zu füllen und dieselben dann in einem Drahtzuge auszuziehen. Er konnte hierdurch die ursprüngliche Länge 17 mal vergrössern, wobei sich die Dichtigkeit um mehr als die Hälfte erhöhte. Da die ganze Manipulation und die langjährige Aufbewahrung von Schiesswolle in Bleiröhren aber Bedenken erregte, so wählte

Hess das Knallquecksilber zur Fortpflanzung der Detonation. Er stellt einen Brei von Knallquecksilber und Wasser her, führt vier Baumwollfäden durch diesen Brei, vereinigt sie sodann zu einer Zündader und überspinnt diese mit Baumwolle, worauf sie getrocknet und mit etwa noch nötigen Schutzhüllen versehen wird. 1 m Zündschnur enthält dann etwa 6·75 g Knallquecksilber. Es hat sich nun bei Versuchen gezeigt, dass das Knallquecksilber sowol verbrennen als auch detoniren kann, wobei das Verbrennen dem Ohre allerdings wie eine Detonation erscheint. Eine Hess'sche Zündschnur, entzündet oder mit einem Eisenwerkzeuge geschlagen, brennt blos ab, indem sie bei einer Verbrennungsgeschwindigkeit von nur 10 m in 1 Secunde auf einer Brettunterlage unregelmässige Spuren, Quecksilberbeschlag und zusammenhängende, gewundene Schnurreste zurücklässt. Wurde dagegen die Zündschnur mit einem Zündhütchen detonirt, so bleibt eine ganz gerade Furche mit nur wenigen Stückchen der Umhüllung zurück.

Wenn die Zündschnur in einem Zuge geschnitten, jedesmal der Knallquecksilberstaub weggeblasen und die Schnur mit einem Brettstückchen statt mit der blossen Hand niedergehalten wird, ist das Schneiden derselben ohne jede Besorgnis auszuführen. Kälte und auch Feuchtigkeit ist ohne Einwirkung. 120 Stunden lang im Wasser gelegene, also ganz durchnässte Hess'sche Zündschnur detonirt sicher. Es genügt vollkommen, die Zündschnur ohne Zündhütchen in eine Dynamitpatrone einzuführen, um die Explosion der letzteren herbeizuführen, ohne deren Schlagkraft zu vermindern. Verlängerungen der Schnur, sowie Abzweigungen sind durch einfache Knoten herzustellen. Neben grosser Leichtigkeit der Herstellung der Zündleitung und der Sicherheit und Schnelligkeit der Uebertragung ist als ein wesentlicher Vorteil das Ersparen des Zündhütchens bei jedem Bohrloche zu bezeichnen, weil man in Folge dessen viel fester besetzen, also das Dynamit besser ausnutzen kann, als dies bisher, aus Furcht, die Zündhütchen zur Explosion zu bringen, geschah. Es scheint auch nicht zweifelhaft, dass man die Hess'sche Zündschnur im nassen Zustande versenden und brauchen kann, wodurch dieselbe ganz gefahrlos wird. 1 m Schnur kostet ca. 8 Pf., was nur ungefähr das Doppelte bis Dreifache der gewöhnlichen Zündung mit Schnur und Kapsel an Kosten verursacht. Als Nachteil ist zu bezeichnen, dass man entweder von jedem Bohrloche eine besondere Schnur zum gemeinsamen Zündhütchen führen oder in jede Patrone ein doppeltes Schnurstück stecken muss, was die Kosten erhöht. Die Hess'sche Zündschnur ist nach Guttmann, dessen Referat (Dingl. **267**, 419 aus Mitt. über Gegenst. d. Art. u. Gen.-W.) wir Vorstehendes entnehmen, ein ausgezeichnetes Mittel zum Abthun von Schüssen in Schlagwettergruben, da Knallquecksilber selbst 10 proc. Gasgemenge nicht zündet.

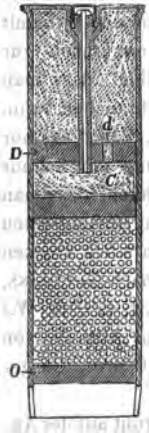
Die Reibungszündung von Oberstlieutenant Lauer[1]) beruht auf der Annahme, dass die brisanten Explosivstoffe bei richtiger Ladung sicher seien und dass die meisten Schlagwetterexplosionen durch Zündschnur und Lunte, sowie

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 211.

durch das ungleichzeitige Abschiessen nahe an einander gelegener Bohrlöcher erfolge. Zur Vermeidung dieser Fälle schlägt Lauer eine Reibungszündung mit einer Abziehschnur vor. Der Reibungszünder besteht aus einer Metallröhre, in welcher ein beliebiger Reibsatz, ein gezahnter Reibdraht, ein Holzzapfen zum Schutze des Drahtes, ein Zündhütchen und ein plastischer Verschluss sich befinden. Reibzünder und Zündhütchen sind in einer Hülse aus Pappe oder Holz, und eine im oberen Teile der Metallröhre befindliche Füllmasse (oder Holzpfropf) dient zur Führung. Ein sonst umgebogener und an die Hülse gebundener Ring wird vorsichtig aufgerichtet und daran die Abziehschnur befestigt. Der Reibdraht ist im Zündsatze zu einem Haken gebogen, welcher sich an das Röhrchen legt und so gegen zufälligen Zug einigen Widerstand bietet. Die Abziehschnur wird durch Ringe in Zweigschnüre geteilt, deren jede einen Haken oder Karabiner zum Einhängen in den Ring des Reibdrahtes trägt. Das Abziehen der Schnur erfolgt um die Ecke aus dem Fliehorte. Versagt ein Schuss, so muss der Ring des Reibdrahtes abgezwickt und der ganze Zünder durch vorsichtiges Ziehen entfernt werden, worauf ein neuer einzusetzen ist. (Guttmann's Referat, Dingl. 267, 373.) Die von Lauer u. A. gegen die elektrische Zündung gemachten Einwände sind nach Guttmann wenig stichhaltig. Selbst einfache Arbeiter begreifen bald die Anordnungen dazu. Die Umständlichkeit ist nicht grösser, als bei der Reibungszündung. Der Reibungszünder ist nicht billiger, dabei seine Herstellung umständlicher und gefährlicher. Es ist nicht schwierig, die Drähte bei der elektrischen Sprengung von einander entfernt zu halten.

Der Kohlensprengapparat von Walcher will das Sprengen mit Explosivstoffen ganz entbehrlich machen und an deren Stelle hydraulischen Druck setzen. Guttmann (Dingl. 267, 377) bezeichnet den Walcher'schen Apparat als eine wohldurchdachte, entschieden praktische Verbesserung im Grubenbetriebe.

Fig. 118.



Bei der von Killian und Lohmiller (D. P. 39970) angegebenen Patrone wird das Geschoss oder der Schrotpfropfen *O* (Fig. 118) in die vorn geschlitzte federnde Hülse eingeklemmt. In der Ladung ist durch den Zwischenpfropfen *D* eine mit dem hinteren Teile der Ladung durch das Loch *d* in Verbindung stehende Vorkammer *C* gebildet.

Einen Kolben an Metall-Patronenhülsen, um durch den bei der Explosion auftretenden Gasdruck den Schlagbolzen zu spannen, hat Lorenz (D. P. 39971) beschrieben.

Um die Widerstandsfähigkeit der Seitenwandungen und damit die Explosionswirkung in achsialer Richtung zu erhöhen, werden nach Johnston und Smith (D. P. 41322) die Seitenwandungen der Sprengkapseln mit zur Längsachse der Kapsel parallelen oder senkrecht dazu gerichteten Wellen versehen, während der Boden ein mittleres Loch erhält, welches mit einer dünnen Blechscheibe überdeckt wird.

Um Pulver oder andere compressionsfähige Stoffe in Hohlkörpern aller Art, wie Patronenhülsen u. s. w., in radialer, seitlicher oder schräger Richtung vom Innern der Hohlkörper aus nach der Wandung derselben hin zu comprimiren, benutzt Lorenz kegel-, spindel- oder nadelförmige Stempel *St*, welche in das Innere oder in einen vorgepressten Canal der Patronenfüllung *F* eingepresst werden. Ringförmige Stempelflächen *A* oder ähnliche Vorrichtungen A^1 verhindern ein Ausweichen der Füllung nach oben und bewirken eine achsiale Pressung der Füllung. In den auf diese Weise entstandenen mittleren Canal kann neues Füllmaterial eingefüllt werden, worauf die Pressung wiederholt wird etc., so dass mehrere Schichten des gepressten Materials entstehen. (D. P. 41318).

Fig. 120.

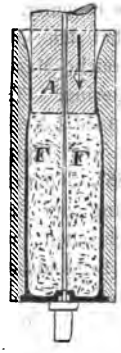
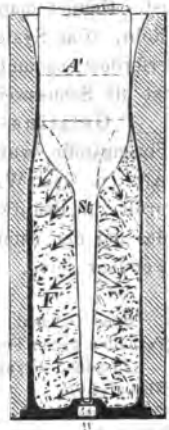


Fig. 119.



Bleipatrone für feste oder flüssige Sprengstoffe von Pittner (Oest.Ung. Priv. v. 23. Oct. 1887), Sprengstoffpatrone von Macnab (D. P. 42743).

b) **Militär-Sprengtechnik.** Bekanntlich machen jetzt alle Staaten Versuche mit Granaten, welche mit brisanten Sprengstoffen, wie Schiefswolle, Dynamit, Melinit etc. geladen sind, und obwol dieselben noch nirgends vollständig abgeschlossen sind, so lässt sich doch schon als sicher annehmen, dass die Einführung von Geschossen mit brisanten Sprengladungen, ohne dass dieselben vor dem Verlassen des Geschützes oder vor dem Ziele explodiren, nur noch eine Frage der Zeit ist. Da nun die Wirkung solcher Geschosse eine weitaus grössere, unter Umständen sogar verheerende ist, so folgert Mougin (in seinen *„nouveaux explosifs et la fortification"*, referirt von Guttmann, Dingl. **265**, 331), dass das ganze gegenwärtige Festungssystem über kurz oder lang unbrauchbar sein wird. Keine Bekleidungsmauer, keine Kasematte, kein Erdwall könnte mehr widerstehen ohne kostspielige Schutzconstructionen — ja letztere erhöhen sogar noch die Wirkung des Geschosses, welches in die Erde eindringt und dann einen natürlichen Besatz findet. Durch die bisherigen Versuche ist festgestellt worden, dass nur der Cement-Beton solchen Geschossen verhältnismässig gut widersteht. Auch die Panzertürme dürften von denselben nicht mehr beschädigt werden, als von anderen bisher gegen sie geworfenen Geschossen. Man wird also wol in Zukunft den Cement-Beton in Verbindung mit Panzertürmen beim Bau der Festungen und Forts in ausgiebigster Weise zur Anwendung bringen.

Die Zalinski'schen Dynamitgranaten schleudernden Luftgeschütze sind in der Marine der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika eingeführt worden. Das Geschütz besteht in einer sehr langen und dünnen Röhre, die sich te-

leskopartig auf ihrem Stützpunkte nach allen Seiten drehen lässt, und in deren Kammer man, unter Anwendung geeigneter Maschinen, Luft zusammenpresst. Als Geschoss dient eine Art Bolzen, welcher mit Dynamit gefüllt ist. Oeffnet man die Kammer, so schleudert die Luft das Geschoss aus dem Rohr. Das System hat den Vorteil der Geräuschlosigkeit für sich; dagegen erfordert es umfangreiche Maschinen zum Zusammenpressen der Luft, und ist die Schussweite gering. (Tägl. Rundschau v. 30. Oct. 1887.)

Gelatine-Dynamit Nr. I und Rhexit Nr. I für Kriegszwecke. Beide Sprengstoffe wurden von Hauptmann Vessel (Aus Mitt. über Gegenst. d. Art.- u. Gen.-W. **1887**, 565, referirt von Guttmann, Dingl. **267**, 475) geprüft zur Beantwortung der Frage, ob diese Dynamite im Kriegsfalle statt des bei den österreichischen Truppen eingeführten Kieselguhrdynamites verwendbar seien. Die Ergebnisse waren folgende:

	Gelatine-Dynamit No. I.	Rhexit No. I.	
Spec. Gewicht	1·60 1·65	1·0–1·1, nach dem Pressen in Büchsen 1·4.	
Verhalten gegen Feuchtigkeit.	gut	wasseranziehend.	
Zusammensetzung:			
Nitroglycerin	64·41	61·4	
Collodiumwolle	2·37	—	
Nitroholzzeug	—	9·1	
Natronsalpeter	24·74	—	
Kalisalpeter	—	16·6	
Holzmehl	7·63	—	
Roher Holzmoder	-	12·9	
Soda	0·47	—	
Farbstoff	0·38	—	
Versuch im Brisanzmesser:			Bei Kieselguhr-Dynamit:
Stauchung des oberen Bleicylinders	12·2–13·1 mm	9·8–10·1 mm	8·5–13 mm
Stauchung des unteren Bleicylinders	17·2 - 17·4 „	16·8–17·1 „	17·5–18.2 „

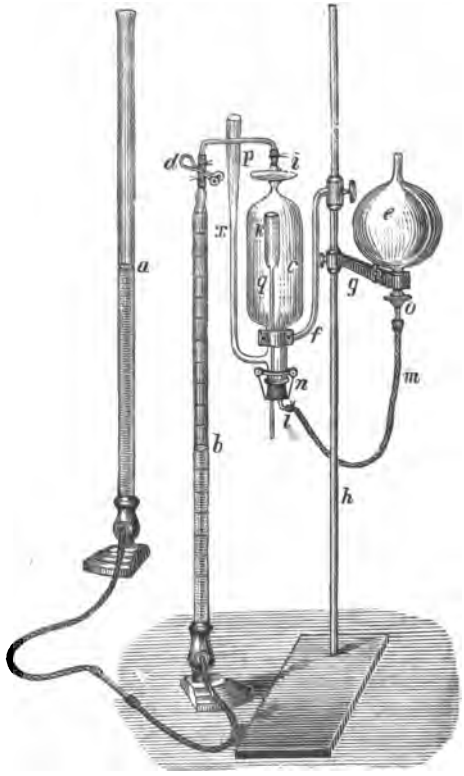
Neuerungen in Sprengstoffen und in dem Gebrauche derselben, namentlich für Granaten und Torpedos (Engl. P. 16656 1887) von A. Nobel.

7. Analyse und Chemie der Sprengstoffe.

Nach W. Hempel (Z. anal. Ch. **1887**, 312) ist zur Analyse des Dynamites, des Salpeters, überhaupt aller derjenigen Salpetersäurerester, bei deren Zersetzung mit Quecksilber und Schwefelsäure sich nebenbei Salze bilden oder feste Körper unzersetzt bleiben, sein Dynamitprüfer (Z. anal. Ch. **1881**, 82) vor allen anderen Apparaten geeignet, da er bei der grössten erreichbaren Schärfe am schnellsten zu arbeiten gestatte. Lunge's Vorschlag, Guhrdynamit, Salpeter etc. in der von ihm (Chem. Ind. **1886**, No. 9) angegebenen Weise zu untersuchen, findet Hempel nicht praktisch. Die Ausscheidung fester Körper (Kieselsäure und Salze) macht die Erkennung der Quecksilberkuppe nach kurzer Zeit unmöglich und selbst nach sehr langer Zeit schwierig. Ferner spricht sich Hempel ganz bestimmt gegen das Nachspülen des in dem Trichterrohr des Nitrometers in Schwefelsäure gelösten Dynamites

unter Anwendung eines Schwanenhalstrichters [1]) aus, da ein erheblicher Ueberschuss von Schwefelsäure zu falschen Werten führt, das Nachspülen eines Gemisches von Kieselguhr und Schwefelsäure mit wenig Schwefelsäure aber nicht gelingt. Verf. hat nun seinen Dynamitprüfer so verbessert, dass es möglich ist, in 10 Minuten das Gasvolumen abzulesen und in einer Stunde leicht zwei Analysen ausführen zu können, vorausgesetzt, dass man die Bürette und das Entwickelungsgefäss an einem gleichmässig temperirten Orte stehen hat. In dieser neuen Einrichtung ist es möglich, den Apparat erst vollständig zusammenzustellen und nachträglich die Schwefelsäure zu der Substanz und dem Quecksilber zu bringen. Zu diesem Zwecke ist an das Entwickelungsgefäss unten seitlich ein Glasrohr *x* angesetzt, durch welches die Schwefelsäure eingefüllt wird. Wenn das Röhrchen *k*, das von der Grösse gewählt wird, dass es von der abgewogenen Substanz gerade gefüllt ist, in den Gummistopfen gebracht ist, öffnet man die Hähne *i* und *o* und füllt durch Heben der mit Quecksilber gefüllten Kugel *e* das Entwickelungsgefäss *c*, worauf *i* geschlossen wird. Aus der Röhre *x* kann man durch Senken der Kugel *e* die zur Zersetzung nötige Menge Schwefelsäure einsaugen und durch rechtzeitiges Schliessen von *o* den Eintritt von Luft vermeiden. Den Atmospärendruck stellt man her durch Oeffnen von *o* und Heben von *e*, schliesst dann *o* und schüttelt, bis der Quecksilberspiegel in *x* zwischen zwei Schütteloperationen auf derselben Höhe bleibt. Jetzt erst wird die mit Quecksilber gefüllte und mit ganz wenig Wasser befeuchtete Bürette bei *d* verbunden, *o*, *i* und *d* geöffnet und durch Heben von *e* das Stickoxyd übergeführt, gemessen, berechnet und nötigenfalls auf seine Reinheit geprüft (Hempel, neue Methoden z. Analyse d. Gase, S. 38). Um den Apparat

Fig. 121.



[1]) Techn. chem. Jahrb. 9, 212.

zu reinigen, lässt man das Quecksilber nach *e* zurückfliessen, schliesst *o* und öffnet dann *n* über einem Becherglas mit Wasser, um Schwefelsäure und Quecksilber zu trennen. Nach dem Trocknen von *c* und *k* ist der Apparat zu einem neuen Versuche fertig.

Die Prüfung auf chemische Beständigkeit des Knallquecksilbers in der Huss'schen Zündschnur kann nicht auf die gewöhnliche Weise[1]) geschehen, da es bei seiner Zersetzung den Nitrokern nicht frei lässt. Man erwärmt deshalb 0·5 g des Explosivstoffes in einem Probirglase zwischen 90 und 95°, wobei nach ca. 34 Stunden eine allmälige Veränderung des Knallquecksilbers beginnt, die in etwa 100 Stunden dasselbe zu einem blaugelben, nicht explosibeln und schwer verbrennbarem Pulver von unveränderter Krystallform der Bestandteile verwandelt. Aus der zur ersten Herabminderung und zur vollständigen Aufhebung der Explodirbarkeit nötigen Zeit lässt sich ein guter Schluss auf die Beständigkeit ziehen. (Dingl. **267**, 419).

Für die Wirkung der Sprengstoffe ist es nach Sarrau und Vieille (C. r. **105**, 1222) wesentlich, ob Nebenreactionen auftreten, wie $CO + H^2O = CO^2 + H^2$ oder $2CO + 2H^2 = CO^2 + CH^4$.

Die Untersuchung von Sprenggasen verschiedener in Bleicylindern unter Wasser zur Explosion gebrachter Sprengstoffe nahm Georgi vor (Jahrb. f. Berg- u. Hüttenw. Sachsens **1887**, 16). Er erhielt folgende Resultate:

Sprengstoff	Zündhut Stärke	Gehalt des Gases an CO^2	CO	O	H	N
Guhrdynamit v. Freiberg	2fach	27·8	19·4	0·3	3·3	49·2
„ „	3fach	38·9	3·2	0·2	2·6	55.1
„ „	4fach	29·5	14·3	0·8	4·7	50·7
Gelatinedynamit v. Hamburg	1fach	35·8	14·0	—	3·9	46·3
„ „	2fach	34·5	13·7	—	3·1	48·7
„ „	3fach	33·8	11·1	—	2·0	53·1
„ „	4fach	38·8	11·9	—	3·3	46·0
Kornpulver v. Forchheim	—	21·2	28·6	2·1	1·3	46·8
„ „	—	21·4	28·3	2·0	1·5	46·8

Das Kohlenoxyd fehlt somit in keinem Sprenggase, ist jedoch in den Pulvergasen in wesentlich grösseren Mengen vorhanden als in den Dynamitgasen. Es ist somit jedenfalls nicht gestattet, die den Gasen von Dynamit gegenüber denen von Pulver nachgesagte Giftigkeit auf das Kohlenoxyd zu schieben. Die Wirkungen der Dynamitgase (Schwindel, Erbrechen) sprechen dafür, dass bei der Explosion ein kleiner Teil des Nitroglycerins zerstäubt wird, der sich dann allerdings rasch zersetzt.

Anhang: Zündhölzer.

Einen Streichholz-Trockner beschreibt Cobbaert (D. P. 41798), Fig. 122 u. 123. Die Stosswagen *A* bilden aneinander gestossen eine ununterbrochene

[1]) Techn.-Chem. J. 8, 196.

terbrochene Leitung, welche an allen Seiten verschlossen und nur an den Enden offen ist. Der zwischen den äusseren Wänden der Leitung und den

Fig. 122.

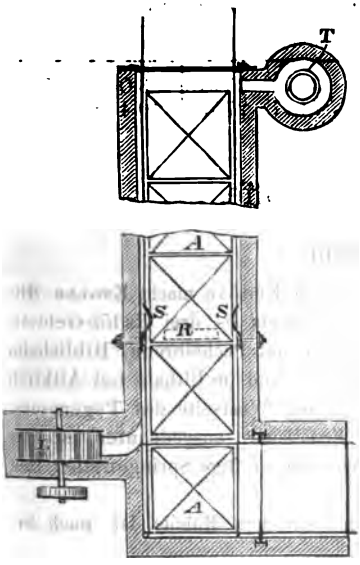
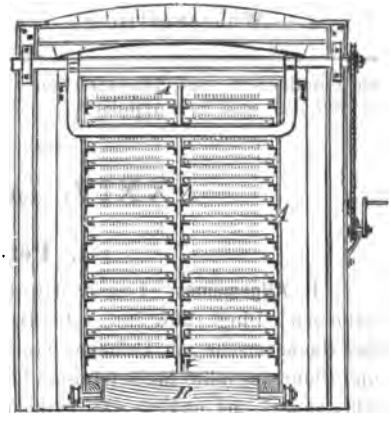


Fig. 123.



inneren Wänden des Tunnels befindliche, freie Raum wird durch die Schleifbleche *S* und das Querstück *R* derart abgeschlossen, dass die durch den Ventilator *L* angesaugte, bei *T* erwärmte Luft ihren Weg durch die Leitung nimmt und die in derselben in Rahmen aufgeschichteten Streichhölzer bestreicht und trocknet. Die Leitung ist durch eine Drehvorrichtung axial verschiebbar.

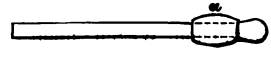
Zündhölzchen-Auslegemaschine der Bad. Maschinen-Fabrik und Eisengiesserei vorm. G. Sebold u. Sebold u. Neff in Durlach (D. P. 41994).

Derselben Firma wurde eine Neuerung an Abfüll- und Gleichlege-Maschinen für Zündhölzer patentirt (D. P. 39429).

Brennbare Hülsen zur Herstellung von Sturm-Zündhölzchen von Bell (D. P. 40362). Glatter Draht, von etwas grösserer Stärke als die Zündhölzer, wird mit Paraffin, Stearin oder einem ähnlichen Stoffe, welcher bei geringer Erwärmung schmilzt, überzogen und hierauf eine Masse aus Kohle und Kaliumchlorat um den Draht herum geformt. Nachdem die Masse fest geworden ist, wird der Draht gelinde erwärmt, so dass der Stearinüberzug desselben schmilzt und die Hülse *a* abgezogen werden kann. Die Zündhölzer oder Wachskerzen haben die gewöhnliche Form. Soll eines derselben bei

Fig. 124.

Fig. 125.



starkem Winde benutzt werden, so schiebt man eine Hülse *a* über den Schaft des Zündholzes bis zum Zündkopf. Wird dann das so vorbereitete Zündholz angesteckt, so entflammt die Hülse *a* sofort mit und entwickelt eine sehr starke Flamme.

Fr. Böckmann.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Zündhölzern und Zündkerzchen . .	3 070	25 918	3 041	25 187
„ Schiess- und Sprengpulver	7 027	27 750	10 418	36 330

XXIV. Leuchtstoffe.

1. Petroleum.

1. Allgemeines. Ueber die deutschen Erdöle macht Engler Mitteilungen (Dingl. **267,** 506). In Deutschland giebt es drei Erdöl-Gebiete, das Hannoversche mit Oelheim, das Elsässische mit Pechelbronn, Biblisheim und Ohlungen (alles im Unterelsass bei Hagenau) und im Illthale bei Altkirch (Oberelsass) und endlich das Vorkommen an der Westseite des Tegernsees. Am ergiebigsten ist das unterelsässische Erdöllager, ausgedehnter ist das Hannover'sche. Ersteres zeichnet sich durch sehr kräftige Springquellen (bei Pechelbronn) aus.

Die empirische Zusammensetzung der deutschen Rohöle ist nach St. Claire-Deville folgende:

	Spec. Gewicht bei 0°	Procent. Zusammensetzung C	H	O
Pechelbronn (Elsass) I	0·968	85·6	9·6	4·6
Pechelbronn II	0·892	85·7	12·0	2·3
Schwabweiler (Elsass) I	0·861	86·2	13·3	0·5
Schwabweiler II	0·829	79·5	13·6	6·9
Oedesse (Hannover)	0·892	80·4	12·8	6·9
Wietze (Hannover)	0·955	86·2	11·4	2·4
Oberg (Hannover)	0·944	84·4	11·5	4·1

Für die Benutzung als Leuchtöl ist am besten das Erdöl von Tegernsee geeignet, dann das Pechelbronner neuer Bohrung. Das Oelheimer und das Pechelbronner Oel alter Bohrung muss auf ihrer besonderen Natur angepassten Lampen (d. h. mit Brennern, die genügenden Luftzug haben) gebrannt werden. Aus den Oelheimer Residuen lassen sich vorzügliche Schmieröle gewinnen. Bei der Destillation muss man in die Residuen überhitzten Wasserdampf einleiten und die gebildeten Dämpfe durch sog. Separations-Kühlung je nach ihrer Flüchtigkeit in einzelne Fractionen zerlegen. Für die Pechelbronner Rückstände lässt sich eine lucrative Verwendung auf gewöhnlichen Wegen nicht auffinden. Dagegen giebt die Verarbeitung auf leichte Oele durch Ueberdruckdestillation der Rückstände nach dem Patent von Krey (Dingl. **1887,** 336), wobei ein Druck von 2—5 At. angewendet wird, sehr gute Resultate.

Die Naturgasversorgung von Pittsburg und Umgegend wird im

J. Gasbel. (1887, 1096), das Naturgas Amerikas überhaupt von Zincken (Oe. Z. 1887, 215) besprochen.

Zur Beleuchtung der neuen russischen Kerosin-Steuer. Von L. Jawein (Chem. Z. 1888, 52).

Ueber einige Fundorte von Erdöl (Dingl. 265, 563).

2. Reinigung, Verarbeitung und Anwendung des Petroleums. Die Entschwefelung und Reinigung von Petroleumkohlenwasserstoffen nimmt Kennedy (D. P. 43145) durch Kochen mit Kupferoxyd vor. 180 l Rohpetroleum werden mit einer Lösung von je $^1/_2$ kg Kupfervitriol, Kochsalz und Aetznatron in 9 l Wasser eine Stunde lang gekocht, alsdann von der Lösung wieder getrennt und durch Destillation von der portweinähnlichen Farbe, welche es bei dieser — übrigens kaum befriedigenden — Reinigung annimmt, befreit. Oder man entfernt etwa noch vorhandenes Kupfersalz durch Schütteln mit Wasser und Schwefelblumen.

Stevens führt die Destillation von Petroleum so aus (Ver. St. P. 363432), dass in einem geschlossenen Kessel Wasser über den Siedepunkt erhitzt und dann das zu destillirende Oel in feinen Stralen durch das Wasser gepresst wird, wobei letzteres die Farbstoffe und andere Unreinigkeiten zurückhält, während das Petroleum in Dampf verwandelt wird.

Beachtung verdient Rave's Verfahren zur Verwertung der sauren Teerrückstände der Petroleumraffinerien, welches Thompson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, 303) beschreibt. Die Société Oléo Graisse verarbeitet nach diesem Verfahren die beim Raffiniren von Petroleum mittelst Schwefelsäure erhaltenen, bisher als wertlos erachteten Teerrückstände in folgender Weise. Die Rückstände werden mit Eisenspänen oder mit Kupfer-, Zink- oder anderen Metallabfällen zusammengeknetet, wobei man etwas mehr Metall nimmt als zur Neutralisation der Schwefelsäure erforderlich ist. Nach der Neutralisation behandelt man die Masse in geheizten Behältern mit siedendem Wasser, wobei das Sulfat gelöst wird und die Masse geschmolzen an die Oberfläche steigt. Dieselbe hat, nachdem ihr durch Waschen mit heissem Wasser die Salze vollständig entzogen sind, die mechanischen Eigenschaften des gereinigten weichen Asphalts. Die Waschwässer dienen zum Lösen frischer Mengen von Salzen in den folgenden Operationen und die aus den geheizten Behältern, in denen sich auch der Ueberschuss des Metalls zu Boden gesetzt hat, abgelassene Sulfatlösung lässt man in geeigneten Gefässen auskrystallisiren. Der erhaltenen schwarzen Masse, welche für viele Zwecke noch zu weich ist, giebt man durch Erhitzen in einer Retorte die erforderliche Härte, wobei man die verflüchtigten Kohlenwasserstoffe sammelt und als Naphtha verwertet. Die Gesellschaft verkauft den wie Kautschuk elastischen Asphalt unter der Benennung *„Mineral caoutchouchitumen"*. 1 ton des sauren Teers liefert 10 Ctr. dieses gereinigten Asphalts. Beim weiteren Erhitzen desselben in der Retorte, bis nur noch ca. $^6/_{10}$ des ursprünglichen weichen Asphalts rückständig sind, erhält man eine in Naphtha lösliche Masse, welche fast so hart ist, wie Ebonit. Dieses Material ist ein

ausgezeichneter Nichtleiter der Elektricität und wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen. Durch Unterbrechen der Destillation zu verschiedenen Zeitpunkten kann man der Masse verschiedene Härtegrade geben, und erhitzt lässt sie sich in beliebige Form pressen. Mischt man den Mineral-Kautschuk-Asphalt mit ca. 40 Proc. Sägemehl und etwas Kalk, erhitzt im Eisenkessel und presst in Formen, so erhält man ein ausgezeichnetes Brennmaterial, das ohne zu schmelzen brennt, und für die Gegend am Kaspisee etc., wo Petroleum billig und fester Brennstoff theuer ist, von Bedeutung werden dürfte. Bei der trockenen Destillation in Gasretorten liefert der Asphalt ein gutes Gas.

Die Lösungen des Mineral-Kautschuk-Asphalts in Petroleum, Naphta oder leichten Kohlenwasserstoffen bilden nach der Chem. Z. (Rep. 1888, 145) einen vorzüglichen schwarzen, wasserdichten Firniss, der sehr fest auf Metallen haftet. Der Asphalt liefert auch Compositionen mit Harz, Wachs, Pech etc., deren Eigenschaften zwischen denen ihrer Componenten liegen. Beim Erhitzen in Retorten giebt er ungefähr die Hälfte seines Gewichtes an flüssigen Kohlenwasserstoffen, und zwar entweichen zunächst leichte Naphtaproducte, dann gute Leuchtöle (zusammen ca. $^1/_3$), dann schwere Oele (ca. $^1/_6$), welche den höheren Oelen der Paraffinreihe ähneln. Es hinterbleibt eine reine Kohle, welche so hart ist, dass sie Glas ritzt und welche die Elektricität gut leitet.

Für die Société Oléo Graisse stellen sich gegenwärtig Productionskosten und Verkaufspreis pro 1 ton wie folgt:

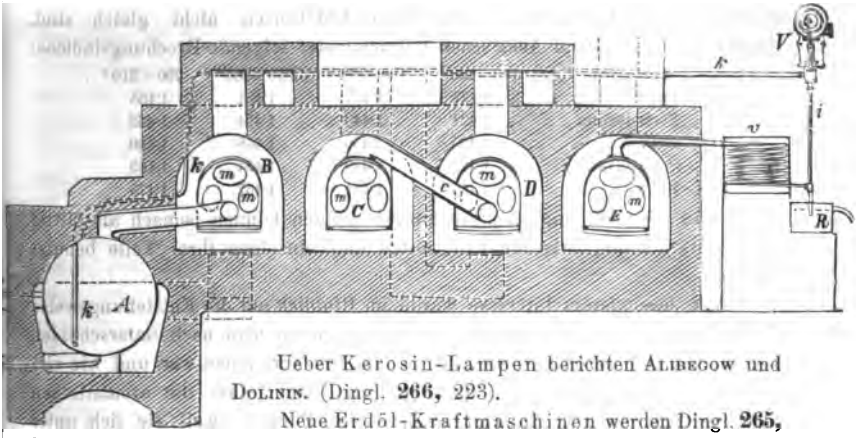
	Productionskosten.	Verkaufspreis.
Asphalt	20 Frcs.	100 Frcs.
Firniss	20 „	100 „
Ebonit-Substitut	200 „	1500 „
Rohes elektrisches Isolirmaterial	40 „	500 „

Das Rohmaterial ist in unerschöpflicher Menge vorhanden, und beträgt die jährliche Production desselben in den Vereinigten Staaten ca. 3000000 tons.

Nach Alexéew (D. P. 39949) wird die Destillation von Naphtha oder ihrer Rückstände vermittelst leichter Kohlenwasserstoffe unterstützt, welche sich bei der Destillation selbst bilden, im Kühler *v* nicht condensirbar und bei mittlerer Temperatur flüchtig sind, und welche mittelst einer Pumpe oder eines Ventilators *V* durch die Röhre *k* in den Destillationskessel *A* zurückgeführt bezw. gepresst werden. Dieser Kessel *A* ist mit einer Reihe von Dephlegmatoren *B C D* etc. combinirt, welche durch die aus der Feuerung des Kessels *A* abgehende Hitze derart erwärmt werden, dass deren Temperatur den aus genannten Dephlegmatoren zu bekommenden Destillaten entspricht. Aus einem Reservoir fliesst ein continuirlicher Strom geeignet vorgewärmter Naphtha dem Kessel *A* zu. Die Dephlegmatoren *B C D E* sind der Reihe nach mit einander verbunden, doch ist in der Zeichnung nur ein Verbindungsrohr *o* sichtbar; sie sind von Heizrohren *m* durchsetzt, um die Wirkung der Heizgase zu vermehren. Der Boden der Dephlegmatoren ist geneigt; an den tiefsten Stellen befindet sich ein Ab-

flussheber. Die im Kühler *v* condensirten Producte gelangen in das Reservoir *R*, während die nicht condensirten Gase und Dämpfe durch Rohr *i* zur Pumpe *V* strömen.

Fig. 126



Ueber Kerosin-Lampen berichten Alibegow und Dolinin. (Dingl. **266**, 223).

Neue Erdöl-Kraftmaschinen werden Dingl. **265**, 388 besprochen. Erdölfreibrenner, sogen. Gasfackeln werden von Wellington (D. P. 40317), Schmidt (D. P. 40319) u. Häsner (D. P. 40637) beschrieben.

3. Chemie und Prüfung des Petroleums. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Petroleums werden von Engler (Verh. V. f. Gew. **1887**, 637; Dingl. **267**, 506 u. s. f.). besprochen. Das specifische Gewicht der Erdöle verschiedener Fundstätten schwankt zwischen 0·765 bis 0·970. Die pennsylvanischen sind im allgemeinen die leichtesten, doch geht auch bei diesen das spec. Gew. bis auf 0·936. Alsdann folgen die galizischen (durchschnittlich 0·799—0·902). Die Erdöle von Baku zeigen auf dem Gebiete von Balakhani-Sabuntschi 0·850—0·885, auf dem Gebiete von Bibi-Eybat 0·855—0·958 spec. Gew. Von den deutschen Erdölen hat das von Tegernsee ein sp. Gew. von 0·712, das von Oelheim ein solches von 0·895 bis 0·915, das Oel der Springquellen von Pechelbronn 0·878—0·907, aus dem dortigen Schachtbetrieb 0·950—0·970.

Die Ausdehnung durch die Wärme nimmt im allgemeinen mit zunehmendem specifischen Gewichte des Oeles ab. Das spec. Gew. der einzelnen Fractionen steigt im allgemeinen (aber nicht ohne Ausnahme) bei Oelen gleicher Fundstätten entsprechend dem Siedepunkt. Dagegen weisen gleichsiedende Fractionen der Erdöle verschiedener Fundstätten erhebliche Verschiedenheiten in Bezug auf spec. Gew. auf. Engler giebt folgende spec. Gewichte an:

Erdöl von	Fraction 140—160°	190—210°	240—260°	290—310°
Tegernsee	0·7465	0·7840	0·8130	0·8370
Pechelbronn (Elsass)	0·7550	0·7900	0·8155	0·8320
Oelheim (Hannover) .	0·7830	0·8155	0·8420	0·8625
Pennsylvanien . . .	0·7550	0·7860	0·8120	0·8325
Baku	0·7820	0·8195	0·8445	0·8640

Das Lichtbrechungsvermögen nimmt mit steigendem Siedepunkt und zunehmender Dichte der Fractionen ein und derselben Erdölsorte zu, doch wie beim spec. Gew. zeigt sich auch hier, dass die Brechungswinkel gleichsiedender Fractionen verschiedener Erdölsorten nicht gleich sind. Engler fand mit einem Abbe'schen Refractometer folgende Brechungsindices:

Erdöl von	140–160°	190–210°	240–260°	290–310°
Tegernsee	1·427	1·437	1·451	1·465
Pechelbronn . . .	1·421	1·440	1·454	1·462
Oelheim	1·435	1·450	1·468	1·480
Pennsylvanien . . .	1·422	1·439	1·454	1.463
Baku	1·436	1·454	1·467	1·475

Spec. Gewicht und Lichtbrechungsvermögen können sonach als Mittel zur Unterscheidung zwischen Erdölsorten und einzelnen ihrer Teile benutzt werden.

Von besonderem Interesse würde im Hinblick auf die Entstehungsweise des Erdöles sein Sauerstoff-Gehalt sein, wenn man noch unterscheiden könnte, wie viel davon ursprünglich in dem Oel vorhanden war und wie viel nachträglich hinzu kam. Man darf wol annehmen, dass die aromatischen Sauerstoffverbindungen, so insbesondere die Phenole (weil sie sich unter gewöhnlichen Umständen durch Oxydation mit Luft nicht bilden), schon in dem ursprünglichen Oele anwesend waren, während aus Analogie zu schliessen ist, dass sich die harz- und asphalthaltigen Stoffe durch Luftoxydation erst nachträglich gebildet haben. Während von den erstgenannten Sauerstoffverbindungen bis jetzt immer nur äusserst geringe Mengen beobachtet sind, zeigen die verschiedenen Rohöle sehr wechselnde Menge von letzteren. So wurden z. B. in einem Erdöl von Schwabweiler und von Oedesse 6·9 Proc. Sauerstoff gefunden, ja in einem Bitumen des todten Meeres waren 11·5 Proc., in einem solchen aus der Provinz Antiochia 21·5 Proc. Sauerstoff vorhanden. — Der Gehalt an Stickstoff schwankt zwischen 0·02 und 1·1 Proc. in den verschiedenen Oelen. Wahrscheinlich ist er in Form stickstoffhaltiger Basen vorhanden. — Der (vielleicht in Form thiophenartiger Stoffe sich findende) Schwefel kommt bis zu einem Gehalt von 1·3 Proc. vor.

Jedes Erdöl besteht seiner Hauptmasse nach aus einer grossen Zahl von Kohlenwasserstoffen verschiedenen spec. Gewichtes und Siedepunktes, verschiedener Zusammensetzung und Constitution. Die niedrigsiedenden Teile der Erdöle gehören fast stets der Reihe C^nH^{2n+2} an. Aus dem amerikanischen Erdöle wurden 13 zwischen C^4H^{10} und $C^{16}H^{34}$ gelegene Glieder derselben isolirt; neben den normalen Kohlenwasserstoffen der Methanreihe wurden auch noch die Isomeren derselben (Isopentan bis Isooctan) gefunden. Auch im galizischen und centralkaukasischem Erdöl sind die gesättigten Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n+2} aufgefunden. — Gewisse kaukasische Erdöle (Baku) enthalten die Hydrüre des Benzols und seiner Homologen in bedeutenderer Menge. Auch die galizischen Oele enthalten davon, am wenigsten die amerikanischen. Als Hauptbestandteile der Leuchtölfraction des Erdöles von Baku nahmen Markownikoff und Ogloblin (Ber. 10, 1876)

nicht die Hydrüre der aromatischen Reihe, sondern Kohlenwasserstoffe einer neuen Reihe $C^n H^{2n}$ an, die sog. „Naphtene", die sich von den eigentlichen Aethylenen dadurch unterscheiden, dass sie Brom nicht addiren, von den Hexahydrüren des Benzols, Toluol's u. s. w. aber dadurch, dass sie mit Salpetersäure keine Nitroverbindungen der aromatischen Reihe bilden. Diese Naphtene, welche übrigens jetzt die meisten Chemiker für identisch mit den Wreden'schen Hexahydrüren des Benzol's, Toluol's etc. halten, wurden auch im Erdöle von Tegernsee, Pechelbronn und besonders im Erdöle von Oelheim aufgefunden. Feste Paraffine sind in sehr wechselnden Mengen in allen Erdölsorten vorhanden. Terpene, bez. Polyterpene kommen als Bestandteile der höher siedenden, insbesondere der dickflüssigen Fractionen vor. Von aromatischen Verbindungen sind Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Pseudocumol, Durol, Isodurol, Naphtalin, Anthracen, Chrysen, Phenanthren, Phenole etc. im Erdöle aufgefunden. Ein grosser Teil dieser Verbindungen, welche übrigens nicht in allen Erdölsorten durchgängig vertreten sind, mag sich wol erst bei der mit Dissociationen verbundenen trockenen Destillation der Rückstände bilden. — Ueber die Natur der in den Erdölen sich findenden organischen Säuren und harz- resp. asphaltartigen Stoffe ist noch wenig bekannt.

Ueber den Einfluss der im Erdöl enthaltenen Salze auf seine Leuchtkraft berichtet Alftan (Repert. Chem. Z. **1887**, 197 aus Ber. d. Russ. Techn. Gesellsch. **1887**, 107). Am häufigsten finden sich Eisen-, Kalk- und Magnesiasalze. Dass das Erdöl von diesen Beimengungen nicht genügend befreit wurde, erkennt man einerseits an der sauren Reaction des fertigen Productes, andererseits an dem Vorhandensein organisch saurer Salze. Im ersteren Falle färbt sich das Erdöl beim Stehen in eisernen Gefässen dadurch, dass es Eisen auflöst, gelb, im letzteren Falle ist seine Brennfähigkeit äusserst gering. Während nun nach dem Verf. ein Gehalt von 0·1 g Eisensalzen in 1000 g Erdöl — in der Praxis ist ein so hoher Eisengehalt sehr selten — nicht gerade sich als schädlich erwiesen hat, wird schon durch einen Gehalt von 0·02 g Kalk- oder Magnesiasalzen auf 1000 g Erdöl die Leuchtkraft nach 8 Stunden um 30—40 Proc. vermindert. Bei einem Gehalte von 0,01 Gewichtsprocenten aber sinkt dieselbe für Kalksalze um 85·5, für Magnesiasalze sogar um 94 Proc. Dieses verschiedene Verhalten der Salze erklärt sich nach Verf. dadurch, dass sich die Eisensalze an der Spitze des Dochtes abscheiden und nun entweder hinuntersinken oder auf dem Dochte zurückbleiben, jedoch ohne zu schmelzen, während die Kalk- und Magnesiaasche sich zu einer festen Masse zusammensetzt und so dem Erdöle den Zutritt zu der Flamme erschwert.

Zur Untersuchung der deutschen Rohpetrole lieferten Krämer und Böttcher Beiträge (Verh. V. f. Gew. **1887**, 549). Man kann in sämtlichen Fractionen der Erdöle zwei sich gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure verschieden verhaltende Bestandteile vorfinden. Derjenige, welcher weitaus die Hauptmenge bildet, ist gegen diese Säuren, in der Kälte

wenigstens, ganz indifferent, wogegen der andere sich unter Bildung von Sulfosäuren bezw. Nitroproducten und organischen Säuren löst. Die Verf. nennen die indifferenten Kohlenwasserstoffe die „leichten", die sich in den genannten Säuren lösenden die „schweren" Kohlenwasserstoffe (Toluol, m- und p-Xylol, Pseudocumol, Mesitylen etc.) Eine Bestimmungsmethode dieser „schweren" Kohlenwasserstoffe in den Leuchtölen dürfte insofern von technischem Interesse werden, als man mit Entfernung dieser Körper, welche wegen ihres hohen Gehaltes an Kohlenstoff den Leuchtwert herabdrücken, eine erheblich grössere Menge des Erdöles als bisher als Leuchtstoff anwenden kann. Das Verfahren beruht auf der Absorbirbarkeit der „schweren" Kohlenwasserstoffe durch Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·84 bei 15° C. Die Methode giebt zuverlässige Resultate, wenn die Oele nicht mehr als 13 Proc. von den schweren Kohlenwasserstoffen enthalten und ihr Siedepunkt nicht über 300° geht. — Die unerfreulichen Erfahrungen, welche man mit der Verarbeitung des Erdöles von Oelheim machte, sind durch den zu hohen Gehalt an diesen „schweren" Kohlenwasserstoffen hauptsächlich verursacht.

Ueber die Zersetzung des Petroleums beim Erhitzen berichtet Lissenko (Dingl. **266**, 226 aus russ. Z. f. Bg. u. H. **1887**, 349). Bei der Destillation des Erdöles findet bekanntlich nicht allein eine Zerlegung desselben in seine Bestandteile von verschiedener Siedetemperatur, sondern auch eine Zersetzung einiger höher siedender Bestandteile in solche von niedrigerem Siedepunkt statt. Je länger dabei das Erhitzen des Erdöles dauert, eine desto grössere Menge von relativ niedrig siedenden Producten kann man erhalten. Die Ausbeute an Kerosin, von dem aus dem kaukasischen Erdöle bis jetzt keine 30 Proc. gewonnen werden, soll auf diese Weise mehr als um das Doppelte vergrössert werden können. Hierauf beruht auch das von Alexejew genommene Patent auf die mit einer weitgehenden Zersetzung verbundene Destillation des Erdöles in einer Atmosphäre von Leuchtgas. Indessen ist zu beachten, dass durch derartige Verfahren zwar eine bedeutend grössere Menge von Kerosin oder richtiger Brennöl aus der Naphtha gewonnen werden kann, dass aber dabei auch die Destilation sehr verlangsamt werden muss. Nach Lissenko's Berechnung würde hierbei in einem Destillationsapparat wenigstens 20mal weniger Material verarbeitet werden können, abgesehen von einer hierbei erforderlichen Reinigung und zweiten Destillation.

Zwischen Erdöl und den Kohlenwasserstoffen der Braun- und Steinkohlenteeröle finden Krämer und Böttcher (Ber. **1887**, 293) einen Unterschied nicht in dem Charakter der Kohlenwasserstoffe, sondern in ihrem Mischungsverhältnis, welches durch die verschiedenen Druck- und Temperatur-Verhältnisse sich erklären lässt. Die Entstehung des Erdöles führen die Verf. auf unter hohem Druck, aber niedriger Temperatur (noch unter derjenigen der Holzverkohlung bei etwa 400°) stattgefundene Zersetzung organischer Materien zurück.

2. Steinkohlengas.

I. Erzeugung des Gases. Ueber den Einfluss der Destillationstemperatur auf den Verlauf der Entgasung hat Wright (J. Gasbel. 1888, 273) Versuche angestellt. Es wurde der Einfluss der Temperatur auf die Beschaffenheit des Teeres, auf die Menge der entstehenden Schwefelverbindungen (ausser Schwefelwasserstoff) und auf die Ausbeute an Ammoniak beobachtet. Mangels anderer sicherer Hilfsmittel wurde die Schnelligkeit des Abtreibens als Maass für die Höhe der Destillationstemperatur genommen. Das spec. Gew. des Teeres erhöhte sich mit der Schnelligkeit des Abtreibens (bezw. also mit der Höhe der Destillationstemperatur) von 1·084 bis 1·204 und ebenso der Gehalt an Kohlenstoff. Die Menge der Kohle (Russ), herrührend von der Abspaltung von Kohlenstoff aus schweren Kohlenwasserstoffen, betrug bei einer Destillationsdauer von 8, 7, 6 und 5 Stunden bezw. 8·7, 11·9, 15·5 und 24·7 Proc. Ein interessanter Zusammenhang zwischen Gasausbeute und spec. Gew. des bei der Vergasung erhaltenen Teeres ergiebt sich aus folgender Tabelle, bei welcher das niedrigste spec. Gew. und die geringste Gasausbeute der 8stündigen Vergasung, also der niedrigsten Temperatur des Ofens entspricht.

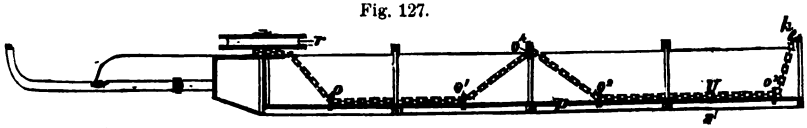
Spec. Gew. des Teeres	1·086	Gasausbeute pro Tonne Kohle	187 m³
„ „	1·102	„ „	204 „
„ „	1·140	„ „	252 „
„ „	1·154	„ „	288 „
„ „	1·206	„ „	313 „

Der Gehalt an Schwefelverbindungen im gereinigten Leuchtgase wächst mit steigender Destillationstemperatur. So wurde bei einer Gasausbeute in hoher Hitze von 325 m³ pro Tonne Kohle 0·033 Proc. Schwefel (bezogen auf 100 Tle. Kohle mit 1·97 Proc. Schwefel) im gereinigten Gas, dagegen bei einer Schweelung der Kohle bei niedriger Temperatur (Gasausbeute ca. 200 m³ pro Tonne Kohle) nur 0·006 Proc. Schwefel erhalten. Die Ammoniakausbeute fand Verf. entgegen einer landläufigen Ansicht bei hoher Destillationstemperatur nicht verringert. Es wurden erhalten bei einer Gasausbeute von

328 m³	0·331 Proc. Ammoniak (bezogen auf das Kohlengewicht)
289 „	0·352 „ „
267 „	0·335 „ „

Eine Gasretorten-Lademulde mit Hebemaschine für Handbetrieb, von Runge und Bertrand erfunden (D. P. 40542), besteht aus zwei losen, in der Längsachse durch die Oesen $o\,o^1\,o^2$ und o^3 verbundenen Bodenplatten

Fig. 127.

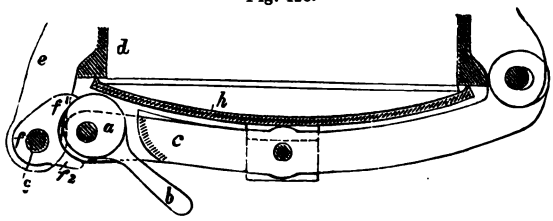


p und p^1, welche an einer durch diese Oesen und die Oese o^4 gehenden, an dem Haken h und der Achse der Rolle r befestigten Kette U hängen, so dass sich letztere bei Drehung der Rolle r auf die Achse aufwickelt und die

Bodenplatten p und p^1 zum Zwecke des Ausfallens der Kohlen aus der Mulde in die Höhe hebt. Zur Bewegung der Mulde dient eine fahrbare Maschine.

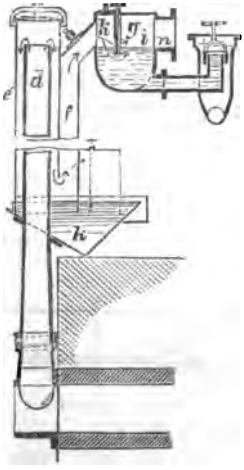
Um mit möglichst wenig Handgriffen das Lösen und Dichten der Deckel an Retortenverschlüssen zu bewirken, wird nach Ruppert (D. P. 39760) ein Excenter a (Fig. 128) mit Handgriff b an dem Verschlussende des Deckelbügels c angeordnet; an dieser Seite des Retortenkopfes d sitzt zwischen Gehängen e ein um einen Bolzen g drehbarer Zuhalter f, dessen unteres gegen den Retortenkopf hin liegendes Ende f^1 beim Schliessen des Excenters a nach aussen gedrückt wird, wodurch das obere Ende f^2 des Zuhalters auf den Bügel c aufgepresst wird; dadurch wird der Deckel h an den Retortenkopf d angedrückt. Beim Lösen erfolgt die umgekehrte Leistung und wird durch f^1 der Verschlussdeckel h etwas abgehoben. Der Zuhalter f sitzt so weit zurück, dass mit demselben Arbeitsgriff, mit dem das Lösen oder Anziehen des Excenters a geschieht, das Aufziehen oder Andrücken des Deckels erfolgen kann. Das Excenter a kann auch durch einen Keil ersetzt werden.

Fig. 128.



Rose will die Destillationsproducte von Kohle etc. bei verschieden hohen Temperaturen getrennt von einander auffangen, indem über einer horizontalen, stärker erhitzten Retorte zwei andere, mit ihr in Verbindung stehende, schwächer (auf 300°) erhitzte Retorten angeordnet sind, welchen die Kohlen durch einen Fülltrichter zugeführt werden. Die Fortbewegung des Materials in den Retorten geschieht durch an Wellen angeordnete Schraubenflügel (D. P. 40202).

Fig. 129.



Bei den Gasvorlagen und Steigerohren von Ruppert (D. P. 40030) werden die nach oben enger werdenden Steigerohre d von einer Umhüllung e umgeben, in welcher die Gase nach unten streichen, wodurch sie zum Abwerfen fester Rückstände gezwungen werden. Die Gase gehen sodann im Rohr f in die Höhe und münden anstatt von oben, wie bisher üblich, seitlich und fast flach in die eigentliche Vorlage i ein, da jede Führung des Gasstromes nach unten festere Teile rascher und leichter abscheidet. In der Vorlage kann nun Tauchung oder Druckentlastung hergestellt werden. Diese Tauchung wird bei nassen Vorlagen einfach mit einem höher oder niedriger stellbaren Schieber g regulirt, der an der Vorderwand eines in die

Vorlage eingebauten Gasfangkastens *k* verschiebbar ist. Bei trockenen Vorlagen wird in *f* eine Abschlussklappe eingebaut. Die aus dem Gasstrom in *e* ausgeschiedenen festen Rückstände werden in einem sogenannten Pechfange *k* aufgefangen und können daraus jederzeit entfernt werden.

Ein Verfahren und Apparat zur Herstellung von Leuchtgas liess sich Jones (D. P. 43017) patentiren.

Zur Verbesserung des Leuchtgases lässt die South Metropolitan Gas Comp. in London das Gas mit dem Teer möglichst lange in Berührung, um aus diesem das Benzol und ähnliche Kohlenwasserstoffe aufzunehmen. Der Teer wird dann verbrannt. (Industries **1887,** 260).

Ueber den Steinkohlenteer, seine Eigenschaften, seinen Wert und seine Zukunft berichtet Krämer (J. Gasbel. **1887,** 849 u. 878). Die Verwendungsarten des Teeres sind: 1. Anstrich und Dachpappenfabrikation, 2. Bindemittel, Briquettes, 3. Destillation, 4. Verbrennung (und Gasfabrikation). Für 1. und 2. werden in England und Deutschland etwa $7^1/_2$, resp. 10 Proc. der gesamten Teerproduction verwendet. Weitaus die grösste Menge wird zur Destillation benutzt. In Deutschland werden beispielsweise bei einer Gesamtproduction von ca. 100000 t (einschliesslich des Teeres von Cokereien) 80—85000 t hierfür verwendet. Die für No. 4 gebrauchte Menge ist nicht genau zu schätzen. Zur Gasfabrikation eignet sich der Teer schlecht. Zur Verbrennung soll man die schweren für die Destillation ungeeigneten Teere nehmen, besonders den dicken, für die Destillation wertlosen Hydraulikteer.

Nach Körting (J. Gasbel. **1887,** 882) verbrennen in England augenblicklich fast alle Gasanstalten mehr oder weniger Teer. Rostöfen und Generatoröfen aller bekannten Systeme sind zur Teerfeuerung bald mit, bald ohne Coksheizung eingerichtet worden. Die Stuttgarter Teerspritze (in Verbindung mit einem den Teer zerstäubenden Dampfstral), Drory's Gebläse, Körting's Zerstäuber, die einfache Rinne, alle haben ihre Freunde gefunden. Das Abbrennen und Verstopfen des Teerrohres soll durch eine Vorrichtung von Ringk vermieden werden, welche den Teer vermittelst eines durch Wasser gekühlten Rohres tiefer in den Ofen führen lässt.

Bei dem Verfahren zur Lösung von gehärtetem Teer und zur Verhütung von Neubildung desselben in den Rauchsäulen der Gasretorten (D. P. 41571) von Greyson und Verly in Namur, wird ein Lösemittel angewendet, welches aus 80 Proc. Lein- oder Rübkuchen, 10 Proc. eines entsprechenden Bindestoffs (z. B. Eiweiss, Blut, Erdpech) und 10 Proc. gemahlenem Ziegelstein besteht. In die Retorte, gerade unter das Steigrohr, wird ein Stück dieser Masse gelegt. Bei der Destillation desselben entwickeln sich Dämpfe, welche an den harten Teerkrusten bis zur Zersetzung bezw. Ablösung derselben vorbeigeführt werden.

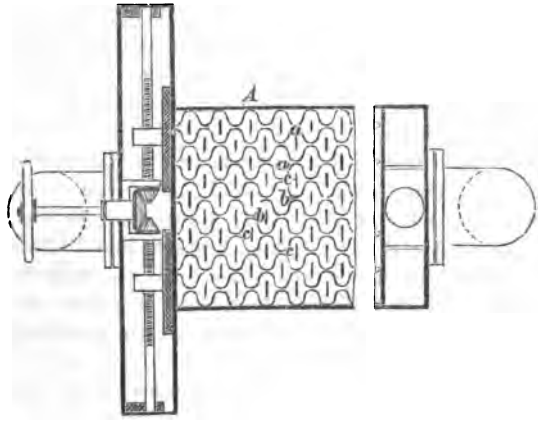
Die verschiedenen Versuche, den Gasteer in gleicher Weise wie fette Oele durch Ueberhitzen in Leuchtgas überzuführen, sind bisher daran gescheitert, dass der Teer bei seinem Eintropfen in die glühende Retorte

in kurzer Zeit die Absflussröhren verstopfte, und die so erzielten Zersetzungsproducte zu einem grossen Teile aus condensirbaren Dämpfen bestanden. Burns will nun sehr gute Resultate erzielt haben durch Destillation des Teers unter Einblasen eines Dampfstromes bis zur Trockene und Sammeln des Gemenges von Wasser- und Teerdämpfen in einer erhitzten Kammer, woselbst eine vollständige Durchmischung der Dämpfe stattfindet. Von dort werden dieselben durch rotglühende, mit Holzkohlen beschickte Röhren geleitet, in denen die Zersetzung zu Leuchtgas erfolgt. Je nach der Menge des eingeleiteten Dampfes hat man es in der Hand, ein Gas von grosser, bezw. geringer Leuchtkraft, im letzteren Falle aber von hoher Heizkraft zu erzeugen. (Iron 1887, 383; Dingl. **265**, 239).

Zur Geschichte der Gasbeleuchtung in Bayern (J. Gasbel. 1887, 378; 1888, 101, 142, 176, 214, 243, 282, 325, 351 u. 392).

2. Reinigung des Gases. Clark stellte über die Wirksamkeit vom Cooper-Process[1]) (Dingl. **267**, 35 aus Journ. des usines à gaz. 1887, 101) Versuche im grossen an. Aus 1000 kg Kohle ohne Kalkzusatz wurden erhalten 2·36 kg Ammoniak = 9·13 kg reines Sulfat. 1000 kg gekalkte Kohle (2·7 Proc. Kalkzusatz wurde genügend befunden) gaben 3·30 kg Ammoniak = 12·79 kg reines Sulfat. Dies entspricht einer Vermehrung der Ammoniakausbeute um beinahe 40 Proc. Zugleich wurde (am Ausgange der Coksscrubber) eine Abnahme des Schwefelgehaltes um 47 und der Kohlensäure um 20 Proc. constatirt. Diese bedeutende Abnahme des Schwefelgehaltes ist eine wesentliche Erleichterung für die Reinigungsmasse. Merkwürdig bleibt es immerhin, dass neben einer von verschiedenen Technikern beobachteten Zunahme des Ammoniaks um 100 Proc. auch eine Abnahme bis zu 7 Proc. durch das Kalken constatirt wurde. So fand schon früher Schilling bei der böhmischen Platten- und Falkenauer Braunkohle fast keine Zunahme an Ammoniak, dagegen ergab die westfälische und Saarkohle eine Zunahme von etwa 11 Proc., die englische Kohle von ca. 31 Proc. und die sächsische von 84 Proc.

Fig. 130.



Der Lux'sche Apparat zur Abscheidung von tropfbarflüssigen oder festen Körpern aus Gasen (D. P. 40397) besteht aus einem ge-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 190; **7**, S. 174; **8**, 212.

schlossenen, mit stehend angeordneten Wellblechen *a* derart ausgesetzten Kasten *A*, dass die einander zunächst stehenden Wellbleche je eine aus einer Reihe von Abteilungen bestehende Kammer bilden, welche zwischen je zwei auf einander folgenden Stellen des engsten Querschnitts *b* mit den die Kammerwandungen nicht berührenden Anprallflächen *c* ausgesetzt werden.

Um neben der Kühlung die Stosswirkung als bestes Mittel zur Abscheidung von Condensationsproducten völlig auszunutzen, werden bei den Ruppert patentirten Gaskühlern (D. P. 39759) Rechenbündel angeordnet, die entweder um innerhalb der Apparate befindliche Kühlrohre oder um besondere Drehzapfen drehbar oder an den Wänden des Apparates fest angebracht sind.

Ueber das Claus'sche Verfahren zur Reinigung des Gases durch Ammoniak[1]) berichtet Jolt. (J. Gasbel. **1887**, 1033). Bevor das Rohgas in die Scrubber eintritt, passirt es einen Livesey'schen oder anderen Wascher, um von Teer befreit zu werden. Es zieht alsdann in continuirlichem Strome durch die fünf Scrubber und verlässt den letzten frei von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Am oberen Ende des zweiten Scrubbers tritt ein continuirlicher Strom von Ammoniakgas ein, mischt sich dort mit dem Rohgase und strömt mit demselben zusammen in den nächsten Scrubber. Oben auf den fünften Scrubber (also der Richtung des Rohgases entgegen) wird statt Wasser eine Flüssigkeit gepumpt, welche als Rückstand der Destillation von Ammoniakflüssigkeit aus den Ammoniak-Regenerationsapparaten verbleibt. Die Flüssigkeit wird durch Pumpen vom Boden des fünften auf den vierten Scrubber gepumpt u. s. w., bis sie am Boden des letzten Scrubbers anlangt. Auf dem Wege durch die Scrubber nimmt die Waschflüssigkeit die Verbindungsproducte des Ammoniaks mit der Kohlensäure und dem Schwefelwasserstoff aus dem Rohgase auf und bildet mit diesen das sogen. Gaswasser. Im ersten Scrubber absorbirt sie fast alle Kohlensäure, im zweiten deren letzte Spuren und den grössten Teil des Schwefelwasserstoffes, im dritten die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff und enthält zugleich viel freies Ammoniak, aus dem fünften zieht das Gas frei von Ammoniak ab. Wie aus dem erhaltenen Gaswasser der Schwefelwasserstoff und aus diesem der Schwefel abgeschieden, die Cyanverbindungen und das kohlensaure Ammoniak gewonnen und das freie Ammoniak durch Destillation regenerirt wird, wolle man aus der Originalabhandlung ersehen.

Die Superphosphatreinigung nach Bolton und Wanklyn, welche auf der Münchener Gasfabrik eingeführt ist, entfernt das Ammoniak bis auf die letzten Spuren aus dem Gase unter Wegfall jeder Scrubberberieselung. Riss berichtet über das Verfahren folgendes (J. Gasbel. **1887**, 1061). Das Gas passirt zuerst zur Beseitigung des Teeres einen Pelouze-Condensator. Das aus der Condensation in die Superphosphatreinigung gelangende Gas

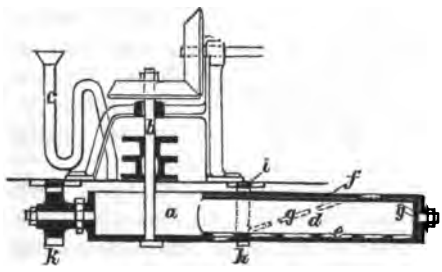
[1]) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 184; **9**, S. 226.

führt ungefähr 30 Proc. des bei der Destillation der Steinkohle erzeugten Ammoniaks mit sich und ist zur Aufnahme dieser Ammoniakmenge aus 20000 cbm Gas ca. 1 cbm Superphosphat mit 18—19 Proc. löslicher Phosphorsäure notwendig. Das Superphosphat, das, um es auszunutzen, durchschnittlich zweimal in den Apparaten zur Verwendung kommt, enthält im angereicherten Zustande ca. 7—8 Proc. Stickstoff. Ist dieser Gehalt erreicht, so wird das Ammoniak-Superphosphat unter Berechnung des Stickstoff-Wertes wieder an die chemische Fabrik versendet, von welcher das Superphosphat bezogen wurde. Zur Anreicherung von 10000 kg Superphosphat ist ein Durchgang von 350000—400000 cbm Rohgas notwendig. Die Superphosphatreinigung ist daher nur für grössere Fabriken geeignet. Das in der Masse enthaltene Rhodan ist für Düngerzwecke angeblich nicht schädlich.

Die Abscheidung von relativ geringen Mengen Cyanverbindungen aus Gasen, welche ausserdem Kohlensäure und Schwefelwasserstoff enthalten, durch Gemische von Alkalien, alkalischen Erden oder Magnesia mit Eisenverbindungen ist nach Knublauch (Dingl. **267**, 323) wesentlich vorteilhafter, wenn das Gas durch eine obiges Gemisch enthaltende Flüssigkeit geleitet wird. Leitet man ein cyan-, kohlensäure-, und schwefelwasserstoffhaltiges Gas durch eine derartige, Eisenoxydulsalz und Alkali in den für den Versuch günstigsten Verhältnissen enthaltende Flüssigkeit, so verschwindet nach und nach das gefällte Eisenoxydulhydrat vollständig, indem der grösste Teil mit solcher Energie sich mit Cyan zu sich lösendem Ferrocyanalkali verbindet, dass nur ein kleiner Bruchteil als Schwefeleisen in der Lösung suspendirt bleibt. Es resultirt also direct eine an Doppelcyanür sehr reiche Flüssigkeit, welche nach der Trennung vom Ungelösten weiter verarbeitet wird (vgl. S. 143).

Eine Scrubberberieselung beschreibt Ruppert (D. P. 39258). In dem oberen Teil des Scrubbers ist ein nach oben offener Kasten *a* angebracht. Derselbe ist an einer drehbaren Welle *b* befestigt, welche ausserhalb des Scrubberinnern beliebig ihren Antrieb erhält. Das Berieselungswasser läuft durch *c* in den Kasten *a* ein. An einer oder zwei, aber dann entgegengesetzten Seiten erhält der Kasten einen hohlen, aussen abgedrehten Arm *d*, der an seiner Unterfläche schmale Schlitze *e* besitzt. Auf diesem hohlen Arme sitzt, gut aufgeschliffen und leicht drehbar, ein zweiter Hohlkörper *f*, der spiralförmig um seinen Umfang angebrachte Schlitze *g* besitzt, und wird durch ein Zahnrad *h*, dessen Zähne in einen am Scrubberdeckel befestigten Zahnkranz *i* eingreifen, und durch

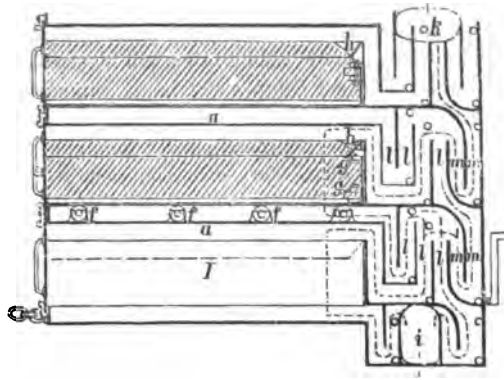
Fig. 131.



die Rotation des Kastens in Drehung um *d* gebracht. Treffen nun die Spiralschlitze *g* auf die Schlitze *e*, so ergiesst sich das Wasser aus *a* durch dieselben auf den Scrubberinhalt. Durch Anbringung von mehr oder weniger viel Spiralschlitzen *g* kann die Berieselung oder Spülung nun continuirlich oder periodisch gemacht werden. Bei ungerader Teilung von *h* und *i* muss der Ausguss bei jeder Umdrehung des Kastens auf einer anderen Stelle erfolgen. Wird nur ein Arm *d* angewendet, so ist es gut, zur Ausgleichung der Gewichte entgegengesetzt ein Führungsrad *k* anzuordnen.

Derselbe Erfinder hat ferner einen Gasreiniger mit ausziehbaren Horden construirt (D. P. 39371). Der Boden *a* des höher stehenden bildet die Decke des darunter liegenden Kastens. Um eine beliebige Lade auswechseln oder den Gang der Gase verändern zu können, ohne den Betrieb der anderen Laden zu stören, wird eine eigentümliche Construction des Wasserverschlusses angewendet. *k* ist der Gasausgang, *i* der Gaseingang, *l* sind Scheidewände zur Herstellung der regelrechten Gaswege, *m* Scheidewände zur Bildung der Umgangswege. Die Figur 132 zeigt drei Mittel- und ein Anfangssystem dieser Scheidewände, durch Vermehrung der Wände sind noch mehr Wege herzustellen möglich. Je nachdem nun diese Wege durch Einfüllung einer Flüssigkeit in die durch die Wände *l* und *m* und die Querwände gebildeten Kammern teilweise aufgehoben werden, kann jeder beliebige, zum regelrechten Betrieb notwendige Gasweg hergestellt werden.

Fig. 132.



Ledig verbesserte durch D. P. 40070, Zus. zu No. 31196[1]), seinen Gaswaschapparat.

Die Absorption der Kohlensäure im Leuchtgase ist in Deutschland so ziemlich ausser Gebrauch, dagegen in England selbst in den grössten Gaswerken noch üblich. Nach Versuchen von Frère scheint hervorzugehen, dass in den Kalkreinigern ein Teil der lichtgebenden schweren Kohlenwasserstoffe bleibt, wodurch die durch Absorption der Kohlensäure erhöhte Leuchtkraft wieder verringert wird. (Journ. des usines à gaz. 1888, 8.)

Die Lux'sche Reinigungsmasse ist am Rhein ausschliesslich im Gebrauch. Nach Sand (J. Gasbel. 1887, 1063) ist die Wirkung der Masse zwar sehr intensiv, aber nur von geringer Dauer. Die Masse muss durch

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 178.

Sägemehlzusatz häufig aufgelockert werden, um Druckerhöhungen zu vermeiden. Nach Fexer (l. c.) kommt es zuweilen vor, dass die Masse nach Abstellen des Reinigers kurze Zeit darauf in Brand gerät und müsse man sich beim Ausbringen der Masse immer sehr beeilen. Haymann (l. c.) verwendet als Auflockerungsmittel Coksgruss.

Den Quellocker von Mattoni, Franzensbad, sog. Mattoni'sche Masse empfiehlt Jansen. (J. Gasbel. **1887**, 1063). Die Masse ist gut, aber allerdings schnell ausgenutzt.

Bei Regeneration der Reinigungsmassen soll das aus den Reinigern kommende Material, dessen wirksamer Teil in Schwefeleisen verwandelt ist, an der Luft in Eisenoxydhydrat übergehen und bedarf hierzu reichlicher Mengen Wasser, da bei der stattfindenden Erwärmung ein grosser Teil des zugesetzten Wassers dampfförmig entweicht. Man wird daher — wie im J. Gasbel. (**1887**, 1094) betont wird — dafür sorgen müssen, dass die regenerirende Masse niemals staubtrocken wird, sondern feucht bleibt, da sonst statt des rasch auf Schwefelwasserstoff wirkenden Eisenoxydhydrates träge wirkendes oder unwirksames Oxyd gebildet wird.

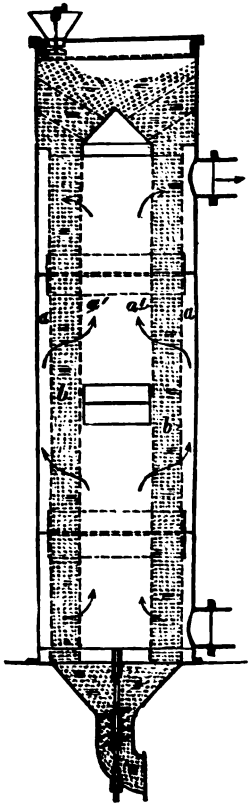
Continuirliche Regeneration der Reinigungsmasse mit Luft oder Sauerstoff ist in englischen Werken bereits mehrfach eingeführt. Diese „Wiederbelebung *in situ*", welche jedes Oeffnen der Kästen mit Regeneration der Masse im Freien vermeidet, besteht darin, dass man dem Rohgase vor seinem Eintritt in die Reiniger (an der Hydraulik oder vor dem Exhaustor) durch eine Gasuhr eine dem Gehalt an Schwefelwasserstoff entsprechende Menge Sauerstoff oder Luft einführt.

Getrockneten Weldon-Schlamm als Gasreinigungsmasse schlagen Hood und Salamon vor. (Journ. of Gaslighting **1888**, 64; Dingl. **268**, 136). Es muss zuerst das darin vorhandene Chlorcalcium durch mehrmaliges Auswaschen und Decantiren bis auf etwa 2 Proc. entfernt werden. Die Masse wird dann in eigenen Oefen oder an der Luft getrocknet. Kalk und Manganoxydul absorbiren Kohlensäure und Schwefelwasserstoff unter Bildung von Carbonaten, bezw. Sulfiden. Mangansuperoxyd nimmt Schwefelwasserstoff leicht auf, und zwar verläuft bei dieser Absorption ein anderer chemischer Vorgang als z. B. bei der Absorption durch Raseneisenerz, wie sich schon aus der viel stärkeren Erhitzung schliessen lässt. Mangansulfür absorbirt Schwefelkohlenstoff, ebenso wie die Sulfide von Calcium, Natrium und Kalium. Auch nach Sättigung des Kalkes mit Kohlensäure ist die Absorptionskraft für Schwefelwasserstoff ebenso stark, wie vorher, ein Zeichen, dass hier der Kalk keine wichtige Rolle spielt. Die „Manganmasse" nimmt viel mehr Schwefel auf als das sonst übliche Eisenerz. Bei einem Versuche nahm 100 Tle. Rasenerz mit 34 Proc. Eisenoxyd 27 Tle. Schwefel auf, während 100 Tle. Weldon-Schlamm mit 28 Proc. Mangansuperoxyd und 9 Proc. Manganoxydul 61 Tle. Schwefel aufnahm. Die Regeneration der ausgebrauchten Manganmasse geschieht durch Ausbrennen unter Verwertung der schwefligen Säure zu Schwefelsäure.

Eine neue poröse Eisenreinigungsmasse wird von M. Hempel (D. P. 39497) vorgeschlagen. Eisenoxydhydrat wird mit einer Lösung von Soda oder Potasche derartig durchtränkt, dass die Masse etwa 2 Proc. Alkali enthält. Darauf behandelt man die alkalihaltige Masse mit der äquivalenten Menge von Chlormagnesium. Es bildet sich ein voluminöser Niederschlag von kohlensaurer Magnesia, der eine Auflockerung bewirkt. Es ist zu befürchten, dass dieser Niederschlag nach ein- oder mehrmaligem Gebrauch und Regeneration nicht mehr voluminös, sondern pulverförmig sein wird. Den Zusatz von Sägemehl oder Coksklein wird der Niederschlag kaum überflüssig machen.

Bei dieser Gelegenheit wird in Dingl. (268, 137) erwähnt, dass die Anforderungen an den Grad der Auflockerung in den verschiedenen Gaswerken sehr verschieden sind. Manche Werke können z. B. Mattoni's Masse (s. oben) ohne weiteres gebrauchen, in anderen Werken gilt dieselbe für sich als unbrauchbar wegen starken Druckwiderstandes. Die Lux-Masse, ein feines Pulver, muss stets mit Sägespänen oder Coksklein aufgelockert werden. Grevenberg setzt dem Eisenoxydhydrat Moostorf zu, um die Masse durchlässiger zu machen. Manche gebrauchen Getreidespelzen, Reishülsen, Gerberlohe.

Fig. 133.



Bei dem continuirlichen Apparat zum Reinigen und Waschen von Gas von Pohl (D. P. 41572), Fig. 133, werden durch senkrechte, in einander angeordnet durchbrochene Mäntel aa, a^1a^1 Zwischenräume bb für die Aufnahme der Reinigungsmasse gebildet, welch' letztere durch eine unten angebrachte Ablösungsvorrichtung, z. B. eine Schnecke, in stetiger Abwärtsbewegung gehalten wird.

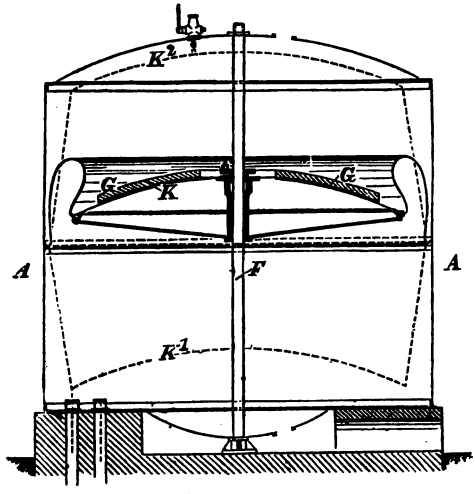
Ein Verfahren zur gleichzeitigen Verarbeitung der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse und des Gaswassers hat Wolfrum angegeben (D. P. 40215). Das Ammoniakwasser wird auf die Weise entschwefelt, dass 50 bis 60 Tle. desselben mit 1 Tl. der folgenden Lösung vermischt werden. Eine Suspension von 1 Tl. gebrauchter Gasreinigungsmasse in 2 bis 3 Tln. Wasser wird mit $^1/_2$ bis 1 Tl. Schwefelsäure oder 1 bis 2 Tle. Salzsäure versetzt. In je 50 Tln. derselben löst man 5 bis 6 Tle. Eisenocker. Man hat dann eine Lösung von basischem Eisenoxydsalz. Aus der Gasreinigungsmasse wird durch Ausziehen mit der verdünnten Schwefelsäure das Rhodanammon

entfernt und mit dem im Ammoniakwasser enthaltenen vereinigt. Das Ferrocyanammon der gebrauchten Gasreinigungsmasse wird zugleich zersetzt in unlösliche Ferrocyanwasserstoffsäure und lösliches schwefelsaures Ammon. Der grünlich blaue, mit Wasser völlig ausgewaschene Rückstand der Gasreinigungsmasse hinterlässt, nachdem man ihn behufs Gewinnung des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff extrahirt hat, ein Gemisch von Ferrocyanwasserstoffsäure und Berlinerblau, aus welchem ca. 35 bis 40 Proc. Berlinerblau gewonnen werden können. Die Gasreinigungsmasse wird also durch das Verfahren nicht entwertet, vielmehr wird das Ferrocyan in eine leicht verwertbare Form gebracht. Der mittelst des basischen Ferrisalzes aus dem Ammoniakwasser erhaltene Niederschlag enthält etwa 30 Proc. durch Schwefelkohlenstoff ausziehbaren Schwefel. Die entschwefelte Masse, etwa 40 Proc. Eisen in Form von basischem Ferrisulfat und von Berlinerblau, kann dem zur Reinigung des Gases dienenden Eisenocker wieder zugesetzt werden. Das entschwefelte Ammoniakwasser wird destillirt. Im ersten Fünftel findet nahezu alles kohlensaure Ammoniak, das auf reines Sulfat oder Ammoniak verarbeitet wird. Die letzten vier Fünftel bringt man zweckmässig wieder auf die Gaswascher, bis sich die Gewinnung von Ammoniumsulfat und -sulfocyanat daraus lohnt.

Roustan will Leuchtgas mit Calciumoxychlorür oder mit magnesiahaltigem Chlorcalcium reinigen. (Belg. P. 81000).

3. Gasbehälter und Gasmesser. Einen Gasbehälter ohne Bassin construirte Pfeifer (D. P. 40779). Das grössere oder geringere Volumen des Behälters *A* wird dadurch hervorgerufen, dass ein kolbenförmiger Körper *K*, welcher an einer mittleren Säule *F* sich führt, durch den unter demselben befindlichen Gasdruck zwischen den Grenzen K^1 und K^2 gehoben wird und durch sein Gewicht, welches noch durch Hilfsgewichte *G* vermehrt werden kann, den erwünschten Gasdruck bewirkt.

Fig. 134.

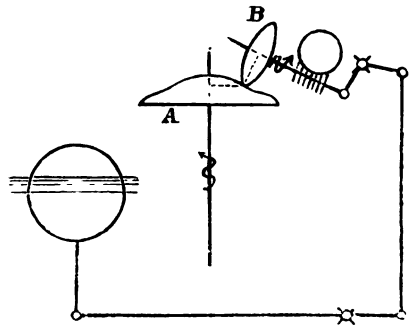


Guilleaume & Co. Neuerung an Gasmessern zur getrennten Registrirung des Tagesconsums vom Nachtconsum (D. P. 39100; Zus. zu 38702).

Bei dem nassen Gasmesser von Schrabetz (D. P. 40067) besteht das Eigentümliche in der Uebertragung der Bewegung von der Trommel-

welle eines nassen Gasmessers mit rotirender Trommel auf das erste Rad des Zählwerkes vermittelst zweier auf einander wälzenden Rotationskörper *A* und *B*, deren gegenseitige Stellung von dem jeweiligen Stande des Schwimmers bezw. dem Flüssigkeitsstande in dem Gasmesser abhängig ist. Hierdurch wird bezweckt, die Geschwindigkeit des Zählwerkes auch bei variirendem Flüssigkeitsstande den durchströmenden Gasquantitäten entsprechend zu gestalten.

Fig. 135.



4. Chemie und Analyse des Leuchtgases. Nach Fr. Müller (St. u. E. **1888,** 82) sind bei der Zersetzung der Steinkohle zwei Perioden deutlich unterscheidbar: In einer ersten, der eigentlichen Destillationsperiode, bei einer verhältnismässig niedrigen Temperatur von 500—600°, entwickeln sich stark leuchtende Gase, Wasserdampf und Teer, wobei die Steinkohle sich aufbläht und Coks bildet. In der zweiten Periode, in welcher die Temperatur zur hellen Rotglut gesteigert wird, geben die Coks unter Abnahme ihres Volumens selbst neue Gase ab, welche nicht von Teer begleitet sind und nur mit schwach leuchtender Flamme brennen. — Der am Ende der ersten Periode zurückbleibende Coks ist keineswegs, wie vielfach angenommen wird, mit Mineralstoffen verunreinigter Kohlenstoff, sondern wahrscheinlich ein Gemenge sehr fester Kohlenstoffverbindungen, deren Zusammensetzung ungefähr der Formel $C^{15}H^{4}O$ entspricht. — Verf. fand, dass die Hauptmenge des bei der Destillation gebildeten Ammoniaks nicht in der ersten Periode, zugleich mit dem Teer, sondern beim Beginn der Cokszersetzung auftritt.

Ueber den Stickstoffgehalt von Kohlen nebst deren Coks und über die Ammoniakproduction verschiedener Kohlen von E. Schilling (Inauguraldissertation 1887, München; referirt von Leybold, Dingl. **265,** 218). Der Stickstoffgehalt der untersuchten Gaskohlen schwankte zwischen 1 und 1·5 Proc., in den daraus erhaltenen Cokes zwischen 1·2 und 1·4 Proc. Ausgenommen sind die Zusatzkohlen, welche in den Cokes meist einen geringeren Stickstoffgehalt aufweisen. Im allgemeinen nimmt der Stickstoffgehalt einer Kohle mit steigendem Sauerstoffgehalt ab. — Die Ammoniakproduction zeigte sich sehr verschieden, zwischen 0·094 und 0·284 k auf 100 k Kohle. Im allgemeinen steigt und fällt dieselbe mit dem Gesamt-Stickstoff der Kohle. Von 100 Tln. Stickstoff werden im günstigsten Falle 20 Proc., im Mittel nur 14 Proc. als Ammoniak gewonnen.

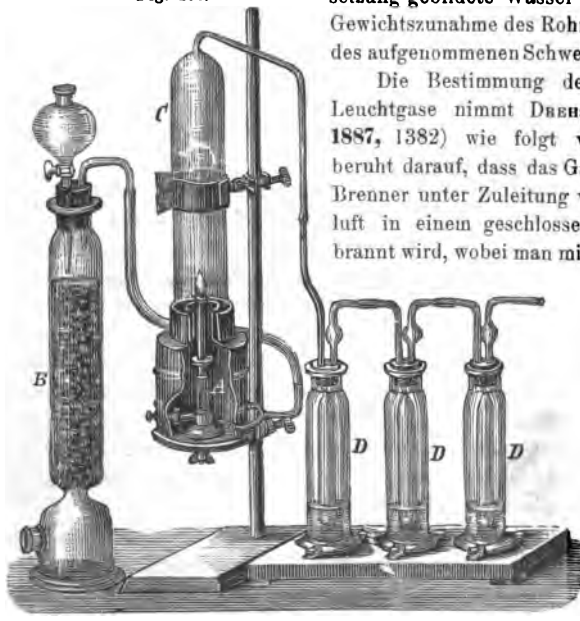
Die Bindung des Schwefels in Steinkohle und Coks wird von Muck (St. u. E. **1887,** 468, hieraus in Dingl. **266,** 33) besprochen. Verf. widerlegt die weit verbreitete Annahme, der Schwefelgehalt der Steinkohle rühre,

wenn nicht ausschliesslich, so doch in den meisten Fällen von beigemengtem Schwefelkies her. Fast alle Steinkohle enthält organischen Schwefel, dessen Nachweis zwar nicht gelang, dessen Vorhandensein jedoch in den Fällen ausser Zweifel steht, wo das in der Asche der Kohle enthaltene Eisen gar nicht ausreicht, um mit dem Schwefel FeS^2 zu bilden. — Die schwefelärmste Kohle liefert nicht den schwefelärmsten Coks. Die Eisenverbindungen der Steinkohle (Carbonate, Oxyde, Silicate) werden im Coksofen zu metallischem Eisen reducirt und dieses Eisen bindet den Schwefel zu Sulfid. Aehnlich wirken Kalk- und Magnesiaverbindungen. Man darf daher niemals hoffen, aus schwefelarmer Kohle einen schwefelarmen Coks zu erzielen, sobald die Asche dieser Kohle an Kalk und Magnesia, namentlich aber an Eisen reich ist. Man kann vielmehr nur durch Bestimmung des Schwefels einer im Platintiegel hergestellten Coksprobe oder einer dem Grossbetriebe entnommenen Mischprobe des Coks ein Urteil über den zu erwartenden Schwefelgehalt der Cokes gewinnen.

Ein Apparat zur Analyse von Leucht- und Rauchgas von J. Coquillon (Journ. des usines à gaz. **1888,** 19) ist eine unpraktische Modification des bekannten Orsat'schen Apparates.

Die Wirksamkeit der Reinigungsmassen ermittelt Sheard (J. Gasbel. **1887,** 1094) (unvollkommen) dadurch, dass er das getrocknete Rohgas durch ein zur Hälfte mit Reinigungsmasse, zur anderen Hälfte mit Chlorcalcium gefülltes U-Rohr strömen lässt. Letztere Substanz soll das bei der Umsetzung gebildete Wasser zurückhalten. Die Gewichtszunahme des Rohres giebt die Menge des aufgenommenen Schwefelwasserstoffes an.

Fig. 136.



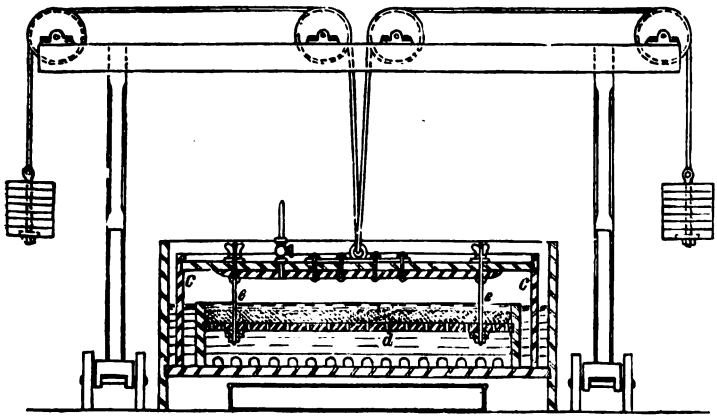
Die Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase nimmt Drehschmidt (Chem. Z. **1887,** 1382) wie folgt vor. Das Princip beruht darauf, dass das Gas im Bunsen'schen Brenner unter Zuleitung von Verbrennungsluft in einem geschlossenen Gehäuse verbrannt wird, wobei man mittelst einer Wasserstralpumpe die Verbrennungsproducte in Absorptionsgefässe leitet. Das Leuchtgas tritt durch ein Glasrohr nach dem im Gehäuse *A* befestigten Bunsen'schen Brenner. In den unteren Teil des Gehäuses

münden noch die Oeffnungen eines gabelförmig verzweigten Rohres, durch welches die Verbrennungsluft zugeführt wird. Diese tritt durch den unteren seitlichen Tubus in den mit Bimsteinstücken gefüllten Cylinder *B*, wird durch die aus einem Tropftrichter herabtropfende Kalilauge oder alkalische Bleilösung von etwa vorhandenen Schwefelverbindungen befreit und dann durch einen Gummischlauch nach *A* weiter geleitet. Der Deckel des oberen Teils von *A* hat eine kreisrunde Oeffnung, durch welche die Brennerröhre einige Centimeter hoch hindurchragt, und trägt eine Vorrichtung mit Quecksilberverschluss für den Glascylinder *C*. Von diesem führt ein oben angeschmolzenes, U-förmig gebogenes Rohr abwärts und ist durch einen Glasschliff mit einem in den Absorptionscylinder *D* mündenden Rohre verbunden. Letzteres geht durch den in den Hals von *D* eingeschliffenen Glasstopfen hindurch und erweitert sich zu einem unten geschlossenen Cylinder, in welchen am Ende eine Reihe kleiner Löcher gebohrt sind. Von dem letzten Absorptionscylinder führt ein Gummischlauch zu einer Wasserstralpumpe. Die drei Cylinder werden mittelst je dreier Flügelschrauben auf einem Brette befestigt. Als Absorptionsflüssigkeit werden in jedem Cylinder 20 cbcm einer 5proc. Lösung von Kaliumcarbonat verwendet, welchem man in den beiden ersten Cylindern noch einige Tropfen Brom hinzufügt, damit die vorhandene Schwefligsäure zu Schwefelsäure oxydirt werde. Aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt ergiebt sich der Gehalt an Schwefel.

3. Carburirtes Gas.

Einen Apparat zur fabrikmässigen Herstellung von carburirtem Wasserstoffgas für Beleuchtungs-, Heizungs- und andere Zwecke hat

Fig. 137.

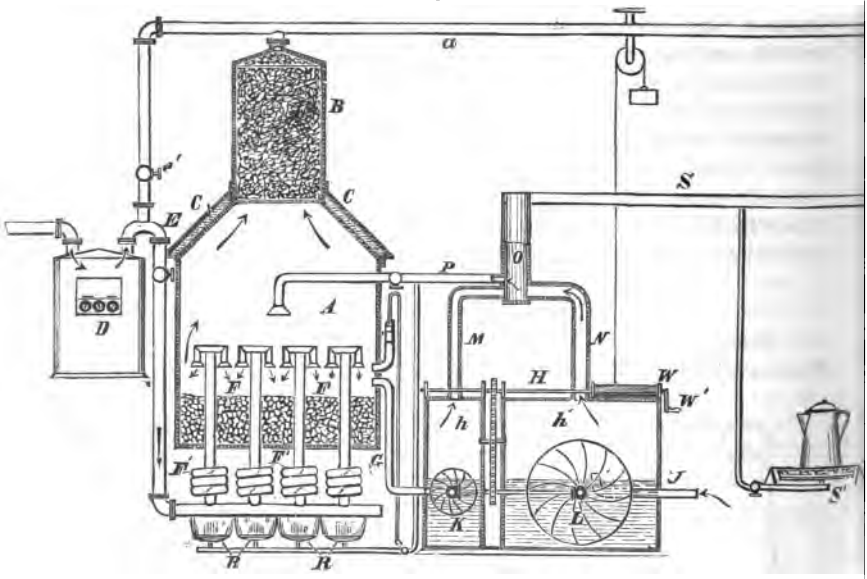


Williams angegeben. (D. P. 40780). Die Gassammelglocke *c* ist mit dem Behälter *d*, welcher auf perforirtem Zwischenboden Zinn- oder Eisenstücke trägt, durch Stehbolzen *e* lösbar verbunden. Die Glocke *c* ist dann an

über Rollen geführten, mit Gegengewichten versehenen Ketten oder Tauen derart aufgehängt, dass die Zink- oder Eisenmasse bei überschüssiger Gasentwickelung mehr oder minder aus der Säureflüssigkeit gehoben und bei zu schwacher Gasproduction wieder in dieselbe niedertaucht, sodass hierdurch eine selbstthätige Regelung des Gasdrucks erreicht wird. In Verbindung mit diesem Wasserstoffgenerator ist ein Carburirgefäss angebracht, von dessen Decke Streifen aus Flanell in die Carburirflüssigkeit herabhängen.

Bei dem Apparat zum Carburiren und Mischen von Gas und Luft von Cottrell (D. P. 40866) strömt das aus dem Gasmesser *D* kommende Gas durch Rohr *E* und durch die mittelst der Brenner *R* erhitzten Rohrspiralen F^1 in vertical aufsteigenden Rohren *F* in die Carburirkammer *A*.

Fig. 138.

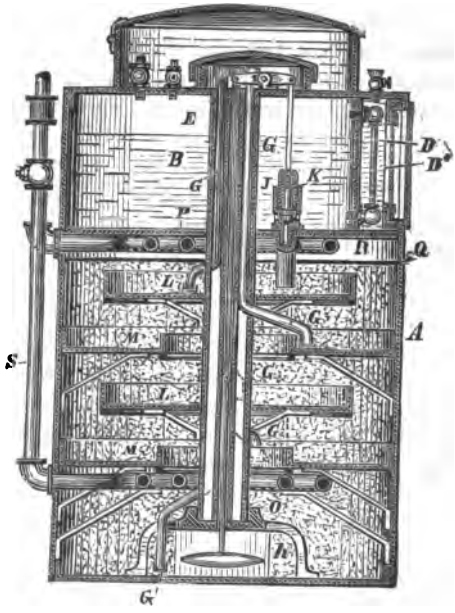


in welcher ein kohlenwasserstoffhaltiger Körper sich befindet, und wird von hier aus durch die Reinigungskammer *B* nach der Leitung *a* geführt, um dann als hellleuchtendes Gas verwendet zu werden. Neben der Kammer ist ein Mischapparat für Gas und Luft aufgestellt. Derselbe besteht aus dem Behälter *H* und der Mischkammer *O*. Ersterer ist in zwei Abteilungen *h* und h^1 geteilt, von welchen die erstere zur Aufnahme von atmosphärischer Luft dient, *h* und h^1 sind zum Teil mit Wasser gefüllt und mit den rotirenden Pumpen *K* und *L* versehen. Durch die Rohre *M* und *N* communiciren *h* und h^1 mit der Mischkammer *O*. Die Pumpe *K* saugt das Gas durch das Rohr *G* und die Carburirkammer *A* und drückt es durch das Rohr *M* in die Mischkammer, während die Pumpe *L* die Luft durch das Rohr *J* von aussen einsaugt und durch das Rohr *N* in die Mischkammer

O drückt. Aus letzterer strömt ein Teil des Gemisches von Luft und Gas in die am oberen Ende der Mischkammer ausmündende Leitung *S*, um als ein mit blauer Flamme brennendes Heizgas verwendet zu werden, wie bei S^1. Ein anderer Teil des Gemisches wird durch das Rohr *P* in die Mitte der Carburirkammer geführt, wo es sich mit dem daselbst befindlichen erhitzten, carburirten Gas mischt und gegen die Wände der Kammer hin ausbreitet. Die schwereren Kohlenwasserstoffe werden durch den Wassermantel *C* condensirt, so dass etwaige feine Kohlenteilchen, welche ein Rauchen des Gases beim Verbrennen verursachen, entfernt werden.

Bei dem Apparat von Lawrence (D. P. 41301) sind an der Innenwand des mit aufsaugefähigem Füllstoff gefüllten Carburirbehälters *A* zum Zwecke der Verteilung der Carburirflüssigkeit grosse ringförmige Pfannen *M* angebracht. An dem Rohr *E* befinden sich zu dem gleichen Zwecke die kleinen verstellbar befestigten Pfannen *L*. Das Gas- bezw. Luftzuleitungsrohr *S* steht mit dem schlangenförmig gebogenen perforirten Gasverteilungsrohr *O* in Verbindung. Mittelst der durchbrochenen Wand *Q* ist die das perforirte und schlangenförmig gebogene Gasableitungsrohr *P* enthaltende Condensationskammer *R* abgetrennt. Um die entcarburirte Flüssigkeit von dem Boden der Pfannen *L* und *M* entfernen zu können, sind die mit einer Absaugevorrichtung verbundenen Reinigungsrohre *G* vorgesehen. Eine andere Neuerung besteht darin, dass das Flüssigkeitsstandglas *D* in einer wassergefüllten Kammer D^1 zur völligen Abdichtung der Verbindungsstellen sich befindet. Um das mit Schwimmer *H* verbundene, den Zufluss der Carburirflüssigkeit aus dem Reservoir *B* nach dem Carburirgefäss *A* regelnde Korkenventil *K* gut schliessend zu machen, wird der konisch geformte Ventilkegel unter starker Drehung in den gleichfalls konisch geformten Ventilsitz des stark erhitzten Ventilgehäuses *J* gedrückt, wodurch die konisch geformte Zuspitzung des Ventils äusserlich verkohlt und genau die Form des Ventilsitzes erhält.

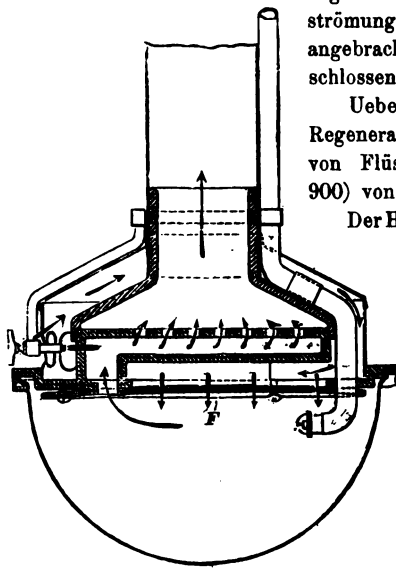
Fig. 139.



Eine Vorrichtung zur Regulirung des carburirten Gasstromes an Apparaten zum Carburiren von Leuchtgas beschreibt Dery (D. P. 40207).

Zuführung der vorgewärmten Luft vermittelt und damit das Freibrennen der Flamme sichert, zur Verbrennung gelangt. Auch können Schnittbrenner angewendet werden, deren seitliche Gasausströmung dann an den Schlitzenden durch angebrachte Lappen oder durch einen geschlossenen Ring angemessen dirigirt wird.

Fig. 140.



Ueber die Benutzung des Siemens'schen Regenerativgasbrenners zum Eindampfen von Flüssigkeiten werden in Ber. (1888, 900) von Hempel Mitteilungen gemacht.

Der Hoppe'sche Gas-Schnittbrenner, Fig. 141, (D. P. 41578) besteht aus dem Teil *A* mit dem schräg an demselben sitzenden Nebenteil *B*; zwischen beide wird der eigentliche Schnittbrenner *s* eingesetzt und gedichtet. In den so gebildeten beiden Lappen oder Kammern $A^1 B^1$ ist eine Verticalwand *o* eingesetzt, welche das zu verbrennende Gas zwingt, erst an der Aussenseite der Wand *o* nach oben zu strömen und durch den schmalen Zwischenraum *i* hindurch an der durch die Flamme hoch erhitzten Innenwand *e* entlang zu streichen, bevor dasselbe zum Schnittbrenner *s* gelangt. Es resultirt auf diese Weise eine sehr starke Gasvorwärmung, die ein blendend weisses Licht hervorbringt.

Fig. 142.

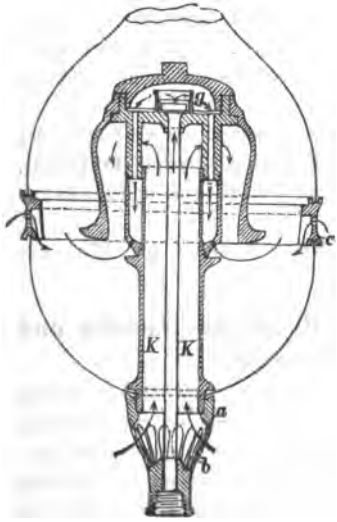
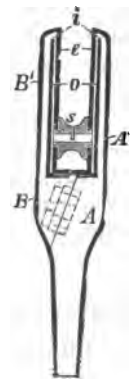


Fig. 141.



Regenerativ-Gasbrenner von Goulson (D. P. 40061), Fig. 142. Die für den inneren Flammenkreis benötigte Luft wird durch die unterhalb des Glockenträgers *a* angebrachten Oeffnungen *b* angesaugt und in dem Canal *K* bis zur Gaskammer *g* oberhalb des Flammenkreises geleitet, während gleichzeitig die für den äusseren Flammenkreis erforderliche Luft durch im Cylinder *c* angebrachte Oeffnungen tritt.

Neuerungen an Regenerativ-Gaslampen wurden Bower und Thorp (D. P. 39269), Neuerungen an Gaslampen Hahn und Pflücke (D. P. 41581) und Jahnke (D. P. 39522) patentirt.

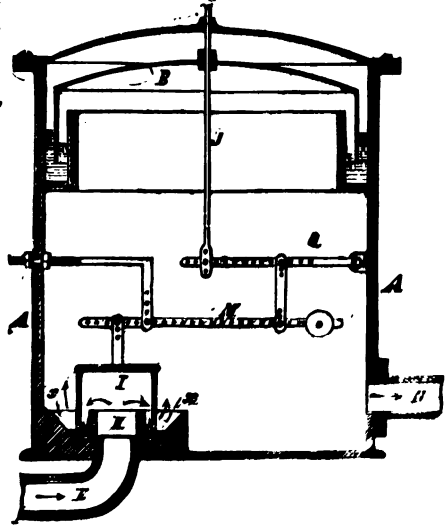
Neuerung an Gaslaternen von Osborn (D. P. 39349).

Sicherheits-Gashahn von Fuchs (D. P. 41592). Auf dem Küken eines Gashahnes ist ein beweglicher Griff so angeordnet, dass der Griff das Küken erst nach Vollendung einer gewissen Drehung mitnimmt. Hierdurch soll vermieden werden, dass Gashähne nach dem Zudrehen beim Entfernen der Hand vom Griff des Hahnes, zumal wenn es dunkel ist, durch eine unwillkürliche Handbewegung wieder geöffnet werden und Gasausströmungen entstehen.

Modificationen an Gaslampen und Gashähnen werden von Schiff beschrieben. (Z. anal. Ch. 1887, 612.)

Bei dem Gasdruckregulator von Rossney, Hunt und Shaw (D. P. 39354) bewegt sich das durch *E* zuströmende Gas aufwärts durch den Stutzen *H* in die Glocke des Ventils *I*, dann abwärts und tritt durch die Oeffnungen desselben oder unter dessen Rand weg in die Kammer *x*, aus welcher es zunächst in den Körper *A* und dann unter die Glocke *B* tritt und durch die Röhre *F* nach den Brennern abfliesst. Wird beim Durchströmen des Gases durch den Regulator der Druck vermehrt, z. B. durch Abdrehen mehrerer Brennerhähne, so wird die Glocke *B* entsprechend gehoben, wobei dieselbe die Stange *J* mitnimmt und somit den langen Arm der Hebel *Q* und *M* hochhebt, so dass das Ventil *I* abwärts bewegt und der Gaszufluss entsprechend vermindert wird. Wird umgekehrt der Druck innerhalb des Regulators vermindert, z. B. durch Oeffnen einer weiteren Anzahl von Brennerhähnen, so sinkt die Glocke *B* unter Niederdrücken der langen Arme der Hebel *Q* und *M* und folglich Hochheben des Ventils *I*, so dass ein entsprechend grösseres Gasvolumen zufliesst.

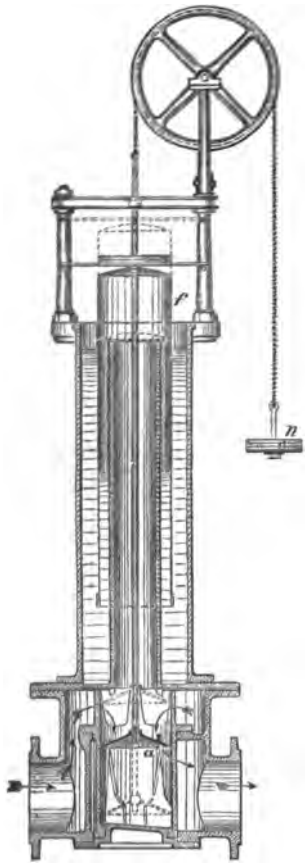
Fig. 143.



Bei dem Druckregler von v. Oechelhaeuser (D. P. 40882), Fig. 144, geschieht die Regelung des Enddrucks durch Belastung oder Entlastung einer Druckscheibe *a*, die sich entweder in einem cylindrischen Rohre auf- und abbewegt oder mit einem solchen verbunden ist und dann mit diesem Rohr in der kreisrunden Oeffnung einer horizontalen Scheidewand spielt, wobei

Gewichte *n* in der Weise, dass der Enddruck ausschliesslich auf die Druckscheibe wirkt und lediglich dem die Druckscheibe beeinflussenden Gewicht oder dem Auftrieb das Gleichgewicht hält. Dagegen wird die Wirkung des Anfangsdruckes vermittelst einer Tauchglocke *f* oder einer beweglichen Scheidewand ausgeglichen, welche denselben Durchmesser hat wie die Druckscheibe.

Fig. 144.



Selbstthätige Belastungs-Zuführung für Druckregulatoren von Blum und Ledig (D. P. 41677). Automatischer Druckregulator für den Abfluss von Flüssigkeiten und Gasen von Morin, van Effenterre und Thiercelin (D. P. 41070), Druckregelungsventil für hochgespannte Flüssigkeiten und Gase von Fulda (D. P. 42335).

6. Paraffin und Erdwachs.

Die Ausbeute an Ceresin bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Erdwachs ist nach Zaloziecki (Ding. 1887, 178) sehr unvorteilhaft, da 80—85 Proc. an gelbem und 70—75 Proc. an weissem Product Maximalresultate sind, die nur bei sehr sorgfältigem Extrahiren der Fabrikationsrückstände erreicht werden. Man kann zwei Darstellungsarten unterscheiden; nach der einen, wenig angewendeten, erwärmt man den Ozokerit mit Schwefelsäure längere Zeit auf 100—120° und scheidet die am Boden angesammelte schwere Masse ab, während man nach dem zweiten, in grösseren Fabriken fast ausschliesslich angewendeten Verfahren die Säure bei 160—200° einwirken lässt. Bei dem ersten Verfahren bilden sich vorzugsweise Sulfosäuren und wird verhältnismässig wenig organische Substanz zersetzt, d. h. wenig Kohle, Wasser und schweflige Säure gebildet. Die Sulfosäuren und die überschüssige Schwefelsäure bilden mit dem äusserst fein zerteilten Kohlenstoffe einen Teer, der sich teilweise in der Hauptmasse löst und schwer auszuscheiden ist. Bei höheren Temperaturen zersetzen sich die gebildeten Sulfosäuren, wahrscheinlich unter Regeneration der Componenten, und die Schwefelsäure wirkt energisch zersetzend, in erster Linie auf sauerstoffhaltige Verbindungen, dieselben unter Abscheidung von Kohle oxydirend, worauf nach beendigter Reaction (beim zweiten Verfahren) ein grosser Teil des Teers verschwindet und feste Massen von Kohle gebildet werden, die,

sich zusammenballend, die zurückgebliebenen teerigen Teilchen einschliessen und mit absetzen. Verf. empfiehlt folgende Reinigung: Man erhitzt im Säurekessel die halbe Charge Erdwachs bis zur Reactionstemperatur und giesst nur die der einen Hälfte entsprechende Menge Schwefelsäure hinzu. Nach beendigter Reation wird die zweite Hälfte Erdwachs eingegeben und einige Zeit auf derselben Temperatur erhalten. Sodann führt man zur Beendigung der Operation noch etwa 5 Proc. Schwefelsäure hinzu und überlässt nach gehörigem Durcharbeiten behufs Klärung der Ruhe. Auf diese Weise wird an Schwefelsäure bedeutend gespart.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Paraffin macht Weinstein Mitteilungen (Chem. Z. **1887**, 784).

Zur quantitativen Bestimmung des Paraffins benutzt Zaloziecki (Dingl. **267**, 274) als Lösungsmittel Amylalkohol, dem eine unbegrenzte Löslichkeit für flüssige Kohlenwasserstoffe, dagegen nur eine geringe für Paraffin zukommt, und fällt die kleinen Mengen gelöstes Paraffin durch Aethylalkohol von 75° Tr. Von dem auf Paraffingehalt zu prüfenden Körper werden 10—20 cbcm oder 10—20 g mit der fünffachen Menge Amylalkohol und darauf mit demselben Quantum Aethylalkohol von 75° Tr. versetzt, worauf man während einiger Stunden (je länger, desto besser) an einem kalten Orte, der womöglich die Temperatur von 4° nicht überschreitet, stehen lässt. Darauf filtrirt man durch ein trockenes und kaltes Filter und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit einer gekühlten Mischung von 2 Tl. Amyl- und 1 Tl. 70grädigem Aethylalkohol nach. Den an der Luft abgetrockneten Niederschlag bringt man in einen Extractionsapparat, dessen gewogenes Kölbchen Aether oder Benzin enthält. Der Niederschlag mit dem zusammengefalteten Filter wird in eine auf beiden Seiten offene Röhre eingeführt, welche ihrerseits in eine weitere, unten ausgezogene und mit dem Kölbchen mittelst eines Korkes verbundene Röhre eingeschoben ist. Die Extraction ist bei dieser Anordnung, wo der auszulaugende Körper von allen Seiten von dem Dampfstrom umflossen wird, in $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde beendigt, worauf man das Lösungsmittel im Trockenschrank verjagt und während ca. 2 Stunden bei 125° vollständig austrocknet.

Ueber Entfärbung des Ozokerits berichtet Zaloziecki (Dingl. **265**, 20 u. 72).

Vergleichende Untersuchungen von Stearin-, Paraffin- und „Compositionskerzen“ (2 Tle. Paraffin u. 1 Tl. Stearin) wurden von Bunte und Scheithauer auf Veranlassung der Riebeck'schen Montanwerke in Halle a. S. ausgeführt.

Nachweis des Ceresins im Wachse. Von H. Hager. (Pharm. Centr. **1888**, 242).

7. Intensives Licht.

Elster (J. Gasbel. **1888**, 46) bespricht die neuen Lampen, welche wie die Wenham-Lampe viel Licht und Wärme entwickeln. Das einzige Mittel für dauernde Einführung dieser Lichtquellen in geschlossenen Räumen

ist die damit verbundene Ventilation. Das Verdienst der Wenham-Compagnie liegt zum grossen Teil darin, dass sie diese Notwendigkeit der Ventilation erkannt und bei ihren Einrichtungen überall zum Ausdruck gebracht hat.

Das Aether-Sauerstoff-Kalk-Licht soll sich nach Ives (J. Frankl. **125**, 28) gut bewähren. Der Sauerstoff sättigt sich mit Aetherdämpfen, indem er über poröses Material streicht, welches mit Aether- oder Petroleumäther befeuchtet ist.

Das Auer-Licht[1]) ist mit zwei neuen Patenten (D. P. 39162 u. 41945) vertreten. Im ersteren wird neben der bereits bekannten Herstellung der Leuchtkörper die Fixirung des Erdenmantels an dem tragenden Platindraht besprochen. Zu diesem Zwecke soll der mit dem Mantel in Berührung befindliche Teil des Metalls mit den bekannten Lösungen (Nitraten oder Sulfaten) der seltenen Erdmetalle oder mit einer Lösung von Magnesium- und Aluminiumnitrat, welcher Phosphorsäure beigemischt werden kann, oder mit Berylliumnitrat noch bestrichen werden. Nach dem zweiten der genannten Patente lässt sich das Lichtausstralungsvermögen der früher beschriebenen Glühkörper durch Beimischung von Thoriumoxyd ausserordentlich erhöhen. Am besten leuchtet ein Gemisch von Thoroxyd, Zirconoxyd und Lanthanoxyd; 0·1 g dieses Glühkörpers soll mit 70 l Leuchtgas stündlich nahezu 40 Kerzen geben.

Folgende Mischungen werden empfohlen:

Glühkörper für weisses Licht.

1. Reines Thoroxyd (ThO^2).
   In der Glühhitze ist dieser Körper starr.
2. 30 Proc. Thoroxyd (ThO^2),
   30 „ Zirkonoxyd (ZrO^2),
   40 „ Yttriumoxyd (Y^2O^3),
   Dieser Körper giebt gelbweisses Licht.
3. 30 Proc. Thoroxyd (ThO^2),
   30 „ Zirkonoxyd (ZrO^2),
   40 „ Lanthanoxyd (La^2O^3).
   Dieser Körper straht das intensivste und schönste Licht von allen hier angeführten Glühsubstanzen aus, er ist in der Glühhitze biegsam.
4. 40 Proc. Thoroxyd (ThO^2),
   40 „ Lanthanoxyd (La^2O^3),
   20 „ Magnesia (MgO).
   In der Glühhitze biegsam.

Für gelbes Licht.

5. 50 Proc. Thoroxyd (ThO^2),
   50 „ Lanthanoxyd (La^2O^3).
   Lanthanoxyd kann in vorstehenden Körpern durch die Ytteriterden (Oxyde der Yttriummetalle), durch wenig cer- und didymhaltige Ceriterden ersetzt werden.

Für orangefarbenes Licht.

6. 50 Proc. Thoroxyd (ThO^2),
   50 „ Neodymoxyd (Nd^2O^3).
   In ähnlicher Weise auch:
7. 50 Proc. Thoroxyd (ThO^2),
   50 „ Praseodymoxyd (Pr^2O^3).

Für grünliches Licht.

8. 50 Proc. Thoroxyd (ThO^2),
   50 „ Erbin (Gesamtbezeichnung für die Erbinelemente).

Das Scandiumoxyd und Zirkonoxyd giebt prachtvolles, weisses, intensives Licht, und die Glühwirkung dieser Verbindung steigt in ähnlicher Weise wie bei Yttriumoxyd beträchtlich durch Beimischung von Thoroxyd. In der elektrotechnischen Versuchsstation in München wurde der Gasverbrauch einer Auer'schen Gasglühlampe, eines Argandbrenners und eines Schwalbenschwanzbrenners bestimmt (Bayer. Ind. Gew. Bl. **1888**, 128):

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **8**, S. 226; **9**, S. 239.

	Leuchtkraft in Amyl Lampen.	Gasverbrauch pro Stunde	Gasverbrauch pro Stunde und Amyl-Lampe.
Auer's Gasglühlicht	8·30	50·5	6·08
Argandbrenner	12·23	132·0	10·70
Schwalbenschwanzbrenner . . .	12·94	142·6	11·00

Das Auer'sche Glühlicht ist grünlich gegenüber dem gewöhnlichen Gaslicht. Auch zeigt der Auer-Brenner bei längerem Gebrauch erhebliche Abnahme an Leuchtkraft.

Die Magnesiumlampe von A. Grätzel in Hannover wird in J. Gasbel. (**1887,** 671) und in Dingl. (**266,** 43) besprochen. In derselben können bis zu 8 Magnesiumbänder von 2·5 mm Breite und 0·13 mm Dicke gebrannt werden. Der Verbrauch an Magnesium beträgt bei 8 brennenden Lampen für 1 Stunde 134 g. 1 kg Magnesium kostet zur Zeit ℳ 45. Die Stunde Brennzeit kommt also auf etwa ℳ 6 zu stehen.

Ueber Vorzüge und Nachteile der elektrischen Beleuchtung hat Hegener, Director der Gas- und Wasserwerke in Köln, einen Bericht erstattet.

Ueber den gegenwärtigen Stand der elektrischen Beleuchtung berichtet Schilling (J. Gasbel. **1887,** 929 und 963).

8. Photometrie.

Die Lichteinheit der Amylacetat-Lampe wird nach v. Hefner-Alteneck (J. Gasbel. **1887,** 489) vielfach zu amtlichen Mitteilungen benutzt und zur officiellen Einführung befürwortet. Die Lichteinheit (deren Grösse der Leuchtkraft einer englischen Spermaceti-Normalkerze von Sugg entspricht) wird definirt als die Leuchtkraft einer in ruhig stehender, reiner atmosphärischer Luft brennenden Flamme, welche aus dem Querschnitte eines massiven, mit Amylacetat gesättigten Dochtes aufsteigt, der ein kreisrundes Dochtröhrchen von Neusilber von 8 mm innerem und 8·3 mm äusserem Durchmesser und 25 mm freistehender Lange vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 mm vom Rande des Dochtröhrchens aus und wenigstens 10 Minuten nach dem Anzünden gemessen. Vorschriftsmässige Lämpchen werden von der Firma Siemens & Halske gefertigt.

Untersuchungen über die Amylacetatlampe veröffentlicht Liebenthal (J. Gasbel. **1887,** 814).

Ein optisches Flammenmaass für die Amylacetatlampe, welches das die Augen ermüdende und oft nicht ganz leichte richtige Einvisiren der Spitze der Flamme entbehrlich macht, hat Krüss (J. Gasbel. **1887,** 817) construirt.

Harcourt's Pentangaseinheit. Pentan, C^5H^{12}, ist ein Destillationsproduct aus amerikanischem Erdöl. Es siedet bei 49°, verdampft nach Harcourt schneller als Aether, und ist in Wasser fast unlöslich. Das spec. Gew. beträgt zwischen 0·628 und 0·631, seine Dämpfe sind 2 ½ mal so schwer als Luft. Das anzuwendende Normalgas ist eine Mischung von Pentangas und Luft im Verhältnis von 1 : 3. Man zieht in einen Gasbehälter

85 l Luft und lässt dann mittelst Pipette 14·7 cbcm Pentan hinzu. Da von dem Normalgas in der Stunde ca. 14·1 l verbrennen und jeder photometrische Versuch nicht mehr als 5 Minuten in Anspruch nimmt, so kann man mit genannter Menge etwa 100 Versuche machen. Vom Gasometer geht das Normalgas durch eine kleine Gasuhr zum Brenner, welcher aus einem Messingrohre von 10 cm Länge und 2·5 cm Durchmesser besteht, geschlossen durch eine 1·25 cm dicke Scheibe mit einem centralen Loch von 0·62 cm Durchmesser. Durch einen unterhalb der Flamme um den Brenner gestellten Cylinder wird der Luftstrom, welcher von den heissen Wänden des Brenners seinen Ursprung nimmt, senkrecht in die Höhe geführt und bildet so einen unsichtbaren Cylinder um die Flamme, wodurch sie an Ruhe sehr gewinnt. In der Höhe von 6·35 cm über dem Brenner befindet sich ein Flammenmaass. Wird die Flamme stets genau in dieser Höhe gehalten, so ist ihre Helligkeit sehr constant, selbst bei Abweichungen in der Zusammensetzung des Gases. Die Harcourt'sche Pentaneinheit wurde bei den im Auftrage der englischen Regierung auf South-Foreland unternommenen Versuchen benutzt, welche die relative Leistungsfähigkeit des elektrischen, des Gas- und Oel-Lichtes für Zwecke der Küstenbeleuchtung prüften und zwar wurde die Harcourt'sche Flamme teils aus einem Gasometer gespeist, teils in einer tragbaren Lampe erzeugt. Die Mischung von Luft und Pentangas bildet sich bei diesen „Pentan-Lampen“ in einem kleinen Behälter, in welchen von unten aus einem Gummiballon Wasser tritt, während von oben aus einem Reservoir die Pentanflüssigkeit in demselben Maasse, wie ersteres verdunstet, eindringt. Da das Pentangas, wie auch seine Mischung mit Luft, welche in dem besagten Behälter vor sich geht, schwerer als Luft ist, so wird diese Gasmischung auf der Flüssigkeit ruhen und zwar zu unterst die am reichsten mit Pentangas, zu oberst die am ärmsten damit gesättigte Mischung, während in einer bestimmten Höhe über der Flüssigkeit die Mischung im Verhältnis von 3 Luft : 1 Pentangas sich befinden wird. Das Kriterium, ob die richtige Mischung vorhanden ist, bietet in einfachster Weise die Flammenhöhe, welche an dem erwähnten Flammenmaass gemessen wird. (Dingl. **266**, 35 aus dem „Gastechniker“).

Den Stand der Photometrie in England bespricht Elster (J. Gasbel. **1888**, 46). Das Maass für die Lichteinheit ist dort noch immer das durch Parlamentsacte festgestellte, nämlich eine Wallratkerze, welche freibrennend 7·776 g pro 1 Stunde verbraucht.

Ueber die Methoden der praktischen Photometrie wird von Krüss (J. Gasbel. **1887**, 974); über photometrische Messungen von Bessin (J. Gasbel. **1887**, 43), über das Winkelphotometer von Elster (J. Gasbel. **1887**, 1094), zur Theorie des Bunsen'schen Photometers von Prof. Weber (J. Gasbel. **1887**, 697) und über das Radialphotometer von Dibdin in J. Gasbel. **1887**, 1145 berichtet.

Fr. Böckmann.

XXVI. Heizstoffe.

1. Torf, Braun- und Steinkohle, Briquets.

C. Müller in Demmin hat einen Antriebsmechanismus für Torfstechmaschinen construirt. (D. P. 36195 u. 39509). Auch R. Dolberg in Rostock hat eine Torfstechmaschine angegeben. (D. P. 43106).

Eine ausführliche Abhandlung über die Verarbeitung und Briquetirung der Braunkohle bringt J. Johanni in Z. V. dt. Ing. 1887, 400.

P. Haeuser in Meuselwitz hat die Trockenvorrichtungen für Braunkohlen verbessert. Nach dem D. P. 40002 ist für die Rührarme D ein Gerüst B angeordnet, (Fig. 145 bis 147) welches mit düsenförmigen Ringen b versehen ist und sich zum Zwecke der Regulirung des Luftabzuges in verticaler Richtung verschieben lässt. Ferner finden sich an der Vorrichtung bewegliche Rührschaufelträger, welche aus den Stangen d bestehen, die sich mittelst Excenters k, Hebels f, Segmentes g und Schraube h in bestimmter Höhe feststellen lassen. Mit den Düsen b stehen zum Zwecke der Luftzutrittsregulirung auf- und abbewegliche konische Absperrränder in Verbindung.

Fig. 145.

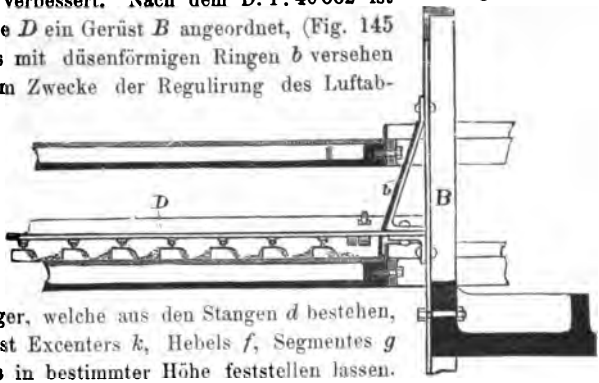


Fig. 146.

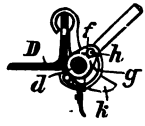
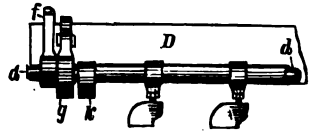


Fig. 147.



Nach dem D. P. 42576 (Fig. 148 u. 149) streichen die Transportarme die Kohle am ganzen äusseren und inneren Umfang der Teller A zum Ueberfall auf den nächstfolgenden ab; dabei wird die abfallende Kohle an der Innenseite von zwischen die betreffenden Teller hineinragenden konischen Leitschirmen a geleitet, während sie an der Aussenseite von Ringen b übergeleitet wird, die über einen um den anderen Teller so befestigt sind, dass die am Rande des dazwischen freigelassenen Tellers abfallende Kohle unabweislich auf den äusseren Umfang des unterliegenden Tellers auffällt. Dabei kommt das zu trocknende Material in innigste Berührung mit der Luft, welche durch irgendwie geartete Oeffnungen in den Ringen b einströmt, die entweder durch Düsen d (Fig. 148), durch ausgestanzte und aus der Stanzöffnung durch schlitzförmig aufgebogene Lappen e (Fig. 149) durch reibeisenartig hervorgebrachte Blecheindrücke oder dadurch gebildet werden, dass die Ringe b aus perforirtem Blech oder Drahtgeflecht hergestellt werden. Um die Luft-

einströmung durch diese Oeffnungen nach Erfordernis bestimmen zu können, werden diese Oeffnungen mit rohrbildenden Mänteln *f* (Fig. 148) umgeben,

Fig. 148.

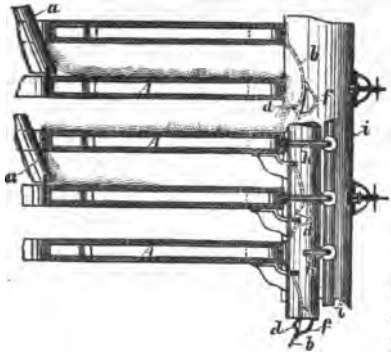
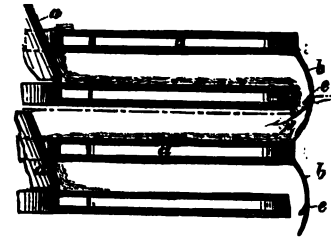


Fig. 149.

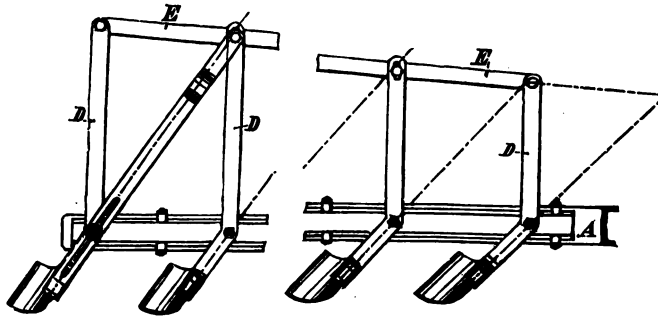


mit Hilfe deren die Luftströmung durch die Oeffnungen in *b* entweder als frei oder als gepresst zutritt oder absaugend wirkt. Die Luftzuführungscanäle *i* sind um die Dampfzuleitungsrohre angeordnet, so dass die aus letzteren stralende Wärme, von der Trockenluft aufgenommen, nach den Mänteln *f*, die zu diesem Behufe mit *i* communiciren, geführt wird, um durch *h* hindurch mit der Kohle in Berührung gebracht zu werden.

Zur Vermeidung des Uebertrocknens der Kohle hat Häuser ferner die Einrichtung getroffen, dass man durch einige Trockenteller beliebig Wasser strömen lassen kann. Zu diesem Zwecke sind neben dem Dampfrohr mit Hähnen versehene Wasser-Zu- und Abflussrohre angebracht. (D. P. 42581).

Nach dem D. P. 40005 bildet Häuser die Schaufelträger als drehbare, doppelarmige Hebel *D*, welche sich vermittelst einer Verbindungsschiene *E*

Fig. 150.



derartig verstellen lassen, dass die Schaufeln ihre Richtung zur Mittellinie des Rührarms *A* verändern und mit letzterem einen mehr oder weniger spitzen Winkel bilden. Es kann dadurch vermieden werden, dass das Trockengut von einer Schaufel in die Bahn der anderen geschoben wird.

Bechstein in Altenburg hat folgenden Apparat zum Trocknen von Braunkohlen-Nasspresssteinen construirt (D. P. 39499, Fig. 151 u. 152).

Damit die beim Trockenprocess auftretende Feuchtigkeit keine schädliche Wirkung auf die Trockenproducte ausüben könne, ist der Apparat aus isolirten Zellen gebildet. Die zu trocknenden Braunkohlennasspresssteine *e* werden auf die herausnehmbaren Rahmen *f* gelegt und auf den seitlich angebrachten Winkeleisenschienen *h* durch die Klappen *k* in den Apparat geschoben. Die Rahmen *f* stossen mit Querleisten *g* an einander, so dass ein Zusammenstossen der Nasspresssteine unmöglich wird. Die Erwärmung der durch die einstellbaren Luftklappen *b* einströmenden kalten Luft erfolgt durch die mittelst Dampfes oder heisser Luft geheizten, schlangenförmig oder anders geführten Rohre *r*, in welche der Dampf oder die Luft bei *c* eintritt und bei *d* austritt. Ebenso kann die Erwärmung durch hohle eiserne Platten oder dergleichen erfolgen.

Fig. 151.

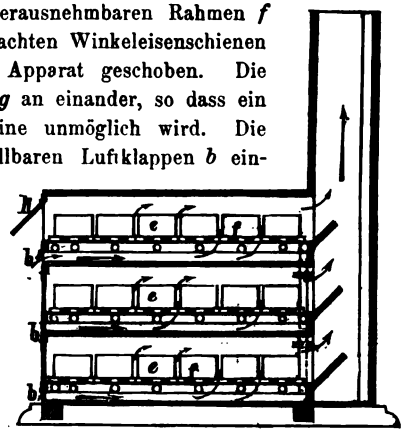
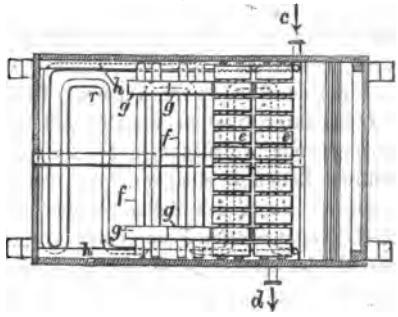


Fig. 152.



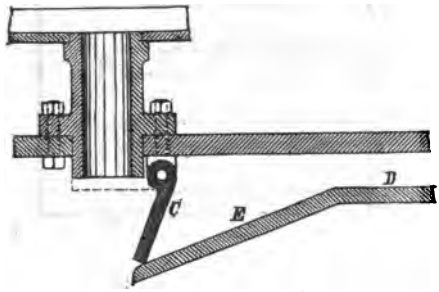
Dorn in Greppiner Werke bei Bitterfeld hat eine Einrichtung zum Auffangen und Ansammeln des Staubes bei der Förderung getrockneter Kohle angegeben, bei welcher der Elevator in einem mit einem Exhaustor oder einem Dampfstralgebläse verbundenen Gehäuse liegt, in dem der Staub mit Dampf zusammentrifft. (D. P. 41 121).

Spiecker in Bonn und Hüppe in Remscheid versehen die durch Absieben erhaltenen mageren Nusswürfelkohlen und die mageren Förderkohlen, um sie gegen die Einwirkungen des Transportes und der Atmosphärilien beim Lagern widerstandsfähiger zu machen, mit einem conservirenden Ueberzug. Derselbe besteht aus aufgelöstem Colophonium oder Steinkohlenpech und einem Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien (100 kg Kohle und 1—2 kg Colophonium etc. und 1—2 kg 30grädige Natronlauge). Die durch Absieben erhaltenen feinen Abfallkohlen oder sonstige feinzerkleinerte Materialien werden unter Anwendung eines aus Aetzkalk und Borsäure oder Borax bestehenden Bindemittels mit oder ohne Zusatz von Colophonium oder Steinkohlenpech zu Briquettes gepresst. Folgende Mischung wird angegeben: Auf 100 kg Kohlengrus 1 kg Colophonium (bezw. 2 kg Steinkohlenpech) 2 kg CaO und 60 g Borsäure bezw. 75—80 g Borax. (D. P. 41 118).

Um Briquettes aus Holzkohlenklein, Cokesklein, Sägespänen, Gerber-

lohe etc. herzustellen, versetzt Martin in Niemes (D. P. 39432 vom 29. Juni 1886) diese Materialien mit Holz- oder Kohlenteer, welcher vorher mit Aetznatron- oder Aetzkalilauge (10 bis 15 Tle. 40 procent. Lauge auf 100 Tle. Kohlenklein etc.) behandelt worden ist. Durch das Alkali wird der Teer in eine gleichmässige Emulsion übergeführt, durch Bindung der Phenole wird wahrscheinlich die spätere Klebrigkeit der bisher mit Teer erzeugten Briquettes vermieden. Das so vorbereitete Material wird einfach mit der Hand in die Formen geschlagen, ähnlich wie dies bei der Herstellung von Ziegelsteinen gebräuchlich ist. (D. P. 39432).

Fig. 153.



Eine Briquettespresse von J. Binon in Büsbach hat automatisch verschliessbare Formen. Die unten offenen Formen werden durch Klappdeckel *C* unten selbstthätig unmittelbar vor der Füllung bis nach der Pressung geschlossen gehalten, indem sie durch eine Platte *E D* fest gegen den unteren Teil der Form gepresst werden. Das Oeffnen geschieht ebenfalls selbstthätig durch das Eigengewicht der Klappen *C*. (D. P. 40163).

Bei der Presse von Audouy in Paris, Fig. 154, nähern die Formtrommeln *C*, *D* bei ihrer Rotation allmälig und in dem Maasse, wie sie gegen die Berührungsstelle vorrücken, ihre vertieften, eiförmigen, mit Briquettemasse gefüllten Zellen *C* einander. An der Berührungsstelle wird ein kräftiger Druck auf die in den Zellen beider Scheiben befindliche Kohle ausgeübt. Durch die Auswerfer *P* der einen Formscheibe *D* gehen Stangen *G*, welche mittelst der Querstege *O* fest mit den Formscheiben verbunden sind und beim Formen des Materials in den Formzellen *C* den hohlen Kern der Presskohle bilden. Die Formscheiben fahren fort, sich zu drehen, wobei die Traversen *R* in Berührung mit den Führungsschienen *H*, *K* kommen. Die letzteren bewirken durch ihre Krümmung die Verschiebung der Auswerfer *P* nach aussen, wodurch die eiförmige Presskohle aus der Zelle gedrückt wird (D. P. 42792).

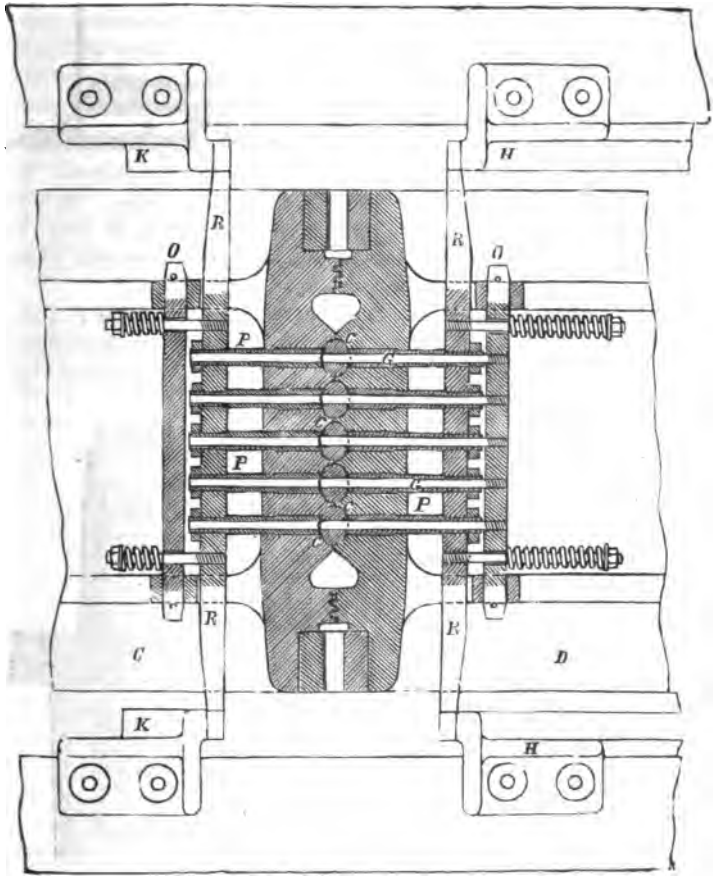
Eine von Gründler in Frankfurt a. M. angegebene Zünderkohle besteht aus 700 Tln. feinem Holzkohlenpulver, 100 Tln. Kalisalpeter und 300 Tln. Nitroxylin (hochnitrirtem Sägemehl), welches Gemisch mit 60 Tln. Leiocom oder Dextrinsyrup geformt wird (D. P. 40280).

Hagemans bringt interessante Nachrichten über die Kohlenlager des südlichen Russlands. Besonders das Becken des Donetzgebietes ist von grosser Bedeutung. Dasselbe beginnt 50 km nördlich vom Asow'schen Meere und reicht bis zum Zusammenfluss des Don und Donetz und von da bis zur Stadt Slaviansk; es hat eine Fläche von 2730000 ha. (St. u. E. 1887, 261).

2. Coks.

Quaglio in Berlin hat sein Verfahren zum Beschicken von Coksöfen mit ausserhalb der Oefen comprimirter Kohle[1]) verbessert. Das Wesentliche

Fig. 154.



der Neuerung besteht darin, dass erstens die beiden aus einander gehenden Längswände *A A* des Stampfkastens Fig. 155 u. 156 mittelst unten angebrachter Scharniere *C* aufklappbar gemacht sind. Letztere können auch verstellbar angeordnet sein, so dass die Kastenbreite *a* je nach der Breite der Verkokungskammer veränderlich ist. Ferner hat der verschiebbare Boden *B* des Stampfkastens durch die dicht darüberliegenden unteren Kanten der Seitenwände *A A* eine Führung erhalten, so dass er beim Zurückziehen

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 244.

aus der Vercokungskammer nicht nach oben entweichen kann, was beim Fehlen einer solchen Führung fast immer vorkommt. Das Entweichen des

Fig. 155.

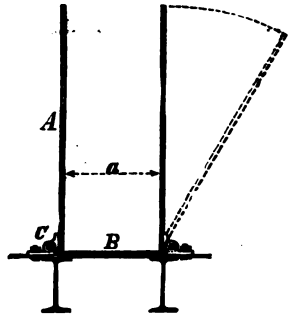
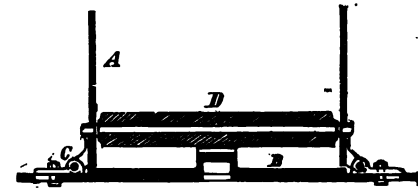


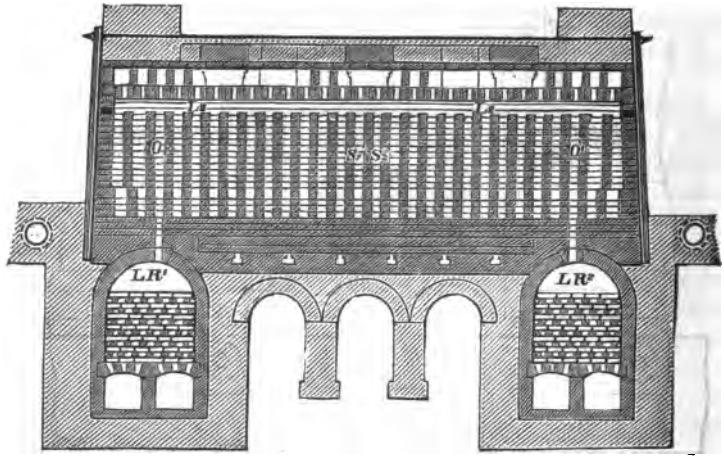
Fig. 156.



Bodens nach oben beim Zurückziehen kann auch dadurch vermindert werden, dass man über dem Boden eine Walze *D* (Fig. 156) oder an den inneren Seiten der Wände schmale Leisten anordnet (D. P. 39512).

Bei den Regenerativ-Coksöfen des Patentes 18795 [1]) hat C. Otto & Co. in Dahlhausen a. d. Ruhr über den Schächten S^1 und S^2 der Seitenwände einen Längszug *L z* angeordnet, welcher nunmehr durch mindestens einen

Fig. 157.



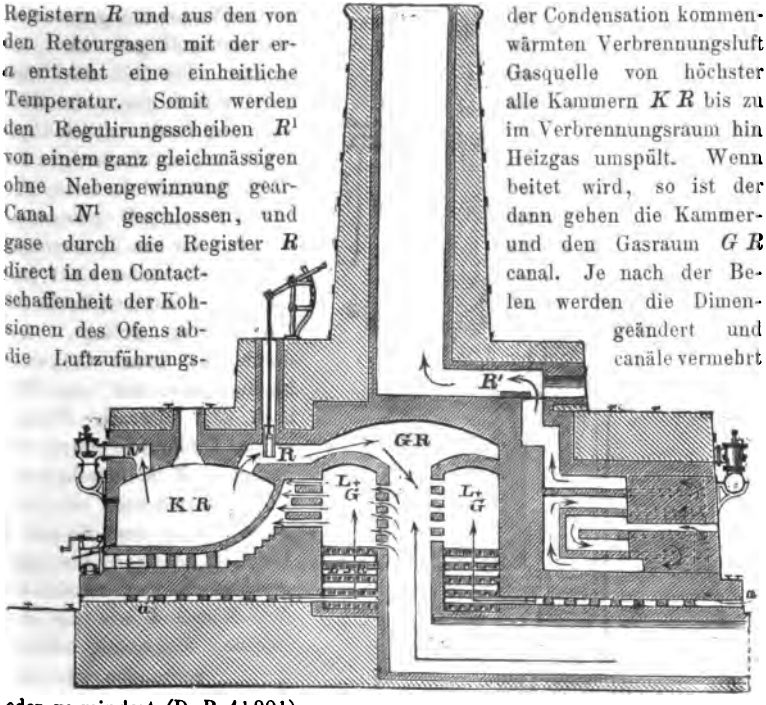
Schacht *O* unmittelbar mit dem Regenerator LR^1, sowie durch mindestens einen Schacht O^1 unmittelbar mit dem Regenerator LR^2 verbunden ist. Unabhängig davon können die Regeneratoren LR^1 und LR^2 mit den Sohlcanälen unter den Oefen, sowie mit Luftcanälen über den Oefen verbunden sein, wie in dem Patent 18795 und besonders 32520 [2]) beschrieben ist. (D. P. 42473).

Th. von Bauer in München hat einen Coksofen construirt, der sich

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 6, 206; 7, 200; 8, 231. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 232, wo irrtümlich als Patentnummer 32220 angegeben ist.

von andern Constructionen desselben Erfinders[1]) dadurch unterscheidet, dass der centrale Contactcanal zu einem Reservoir für Luft und Gas ($L+G$) umgebildet ist, welches von den Bodensohlkammern im Kreise umgeben wird. In diesem Gassammelraum werden sowol die directen Gase als auch die von der Condensation kommenden Retourgase mit der in dem Luftsammelraum $L\,S\,R$ vorgewärmten Verbrennungsluft zusammengeführt. Durch das Zusammentreffen der aus den Registern R und aus den von den Retourgasen mit der erentsteht eine einheitliche Temperatur. Somit werden den Regulirungsscheiben R^1 von einem ganz gleichmässigen ohne Nebengewinnung gear-Canal N^1 geschlossen, und gase durch die Register R direct in den Contactschaffenheit der Kohsionen des Ofens abdie Luftzuführungs-

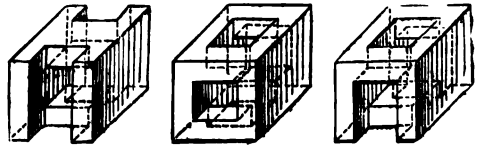
Fig. 158.



geöffneten Kammerraumder Condensation kommenwärmten Verbrennungsluft Gasquelle von höchster alle Kammern $K\,R$ bis zu im Verbrennungsraum hin Heizgas umspült. Wenn beitet wird, so ist der dann gehen die Kammerund den Gasraum $G\,R$ canal. Je nach der Belen werden die Dimengeändert und canäle vermehrt oder vermindert (D. P. 41901).

Quaglio giebt den Coksöfen hohle Pfeilerwände ohne Züge. Zur Herstellung dieser Wände dienen Formsteine eigentümlicher Construction mit Canälen, Schlitzen und Stegen (Fig. 159 bis 161) (D. P. 41566).

Fig. 159. Fig. 160. Fig. 161.

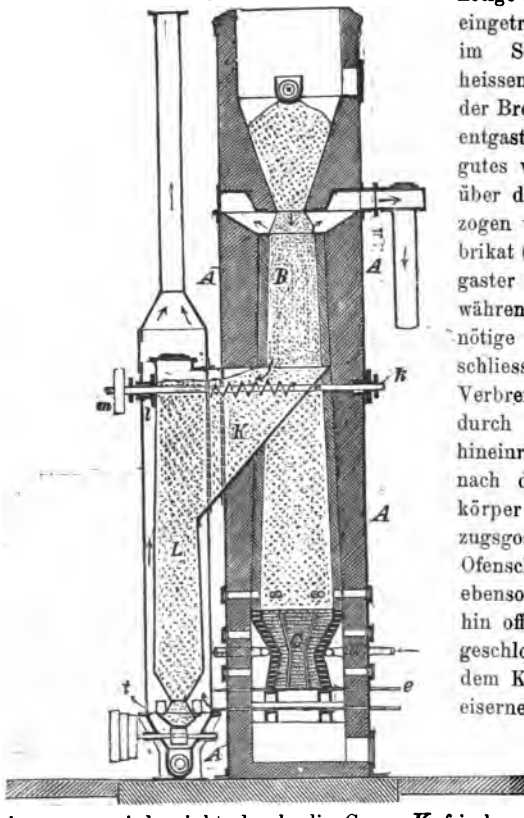


Ein an C. Pieper in Berlin patentirter Apparat zum Trocknen und Entgasen von Brennstoffen, welcher zugleich als Gasgenerator verwendet werden kann, besteht aus einem Schachtofen A, dessen von oben

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 199; 8, 230.

nach unten sich etwas erweiternder Schacht *B* unten von einem Treppenroste *C* abgeschlossen wird, auf welchem der den Schacht erfüllende Brennstoff zunächst seine Lagerung und Stütze findet, und durch welchen die zur Verbrennung eines Teiles des dem Ofen zugeführten Materials nötige Luft durch ein Gebläse eingetrieben wird. Durch die im Schachte aufsteigenden heissen Verbrennungsgase wird der Brennstoff getrocknet und entgast. Ein Teil des Ofengutes wird in geeigneter Höhe über dem Roste seitlich abgezogen und so als fertiges Fabrikat (getrockneter bezw. entgaster Brennstoff) gewonnen, während der zur Verbrennung nötige Teil weiter sinkt und schliesslich auf dem Roste zur Verbrennung gelangt. Die durch die ganze Ofenweite hineinragende und vom Ofen nach dem eisernen Abzugskörper *L* führende eiserne Abzugsgosse *K* ist innerhalb des Ofenschachtes nach oben und ebenso nach dem Körper *L* hin offen, übrigens aber rings geschlossen und sowohl mit dem Körper *L* wie mit dem eisernen Ofenmantel luftdicht verbunden. In dem Maasse, als aus dem Körper *L* das Fabrikat abgezogen wird, sinkt durch die Gosse *K* frisches Material nach, so dass der erstere immer vollständig gefüllt bleibt. Damit hierbei keine Unterbrechung durch Verstopfung eintrete, ist die Gosse *K* sowohl bezüglich ihrer Breite nach unten hin als auch bezüglich ihrer Höhe nach dem Körper *L* hin erweitert und ausserdem die Schneckenspindel hier angebracht, durch deren Drehung das Material aufgelockert, zugleich aber auch nach dem Körper *L* hin getrieben wird. Die Spindel ruht in den Stopfbüchsen *k* und *l*, wodurch sie nach aussen abgedichtet wird, und trägt an ihrem einen Ende eine Riemscheibe *m*, die mittelst Riemenbetriebs von einer Transmission aus getrieben wird (D. P. 39619).

Fig. 162.



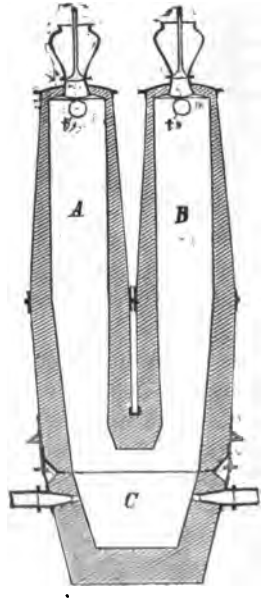
3. Heizgase.

In der Scheideanstalt zu Frankfurt a. M. wird nach Rössler und Ehrlich ein Wassergas benutzt, welches die Zusammensetzung 36 Proc. CO, 51 H, 7 N, 4 CO^2 und 2 H^2O hat. Mittelst desselben werden mit Leichtigkeit sehr hohe Temperaturen, die Schmelzhitzen von Silber, Gold, Kupfer und im Rössler'schen Gasofen die der Legirung von 70 Gold und 30 Platin hervorgebracht. Das Cub.-Meter kommt auf 6 Pfennig zu stehen. (Sprechs. 1886.)

Zur Erzielung eines an Wasserstoff reichen Wassergases behandelt M. Bauer in Berlin ein glühendes Gemisch von Kohle und Eisenoxyd mit Wasserdampf. Beim Beginne des Processes wendet man statt des Eisenoxydes metallisches Eisen an. Wenn man die Kohle mit soviel Eisenoxyd mischt, dass dieses, nachdem es durch jene reducirt ist, hinreicht, ein zugeführtes Wasserdampfquantum zu zersetzen, so wird angeblich das Eisenoxyd continuirlich regenerirt (D. P. 38904.)

Holtzer und Rateau in Royan haben folgenden Apparat zur Herstellung von Wassergas construirt (Fig. 163). Wenn der aus dem Heizraum *C* und den Schachten *A* und *B* bestehende Apparat mit Brennmaterial beschickt ist, wird dasselbe in *C* angezündet, und durch die Röhren wird kalte oder warme Luft eingeblasen. Das erzeugte Gas (Kohlenoxyd und Stickstoff) steigt in den Schächten *A* und *B* auf, giebt seine Wärme an das Brennmaterial daselbst ab und entweicht durch t und t^1, um beliebig verwendet zu werden. Sobald die Temperatur in dem ganzen Apparate so weit gestiegen ist, dass die entweichenden Gase noch eine Temperatur von etwa 300° besitzen, schliesst man die Windrohre und lässt oben in den Schacht *A* Wasserdampf eintreten, welcher, abwärts streichend, sich zersetzt. Das entstehende Wassergas steigt in dem Schachte *B* in die Höhe und giebt seine Wärme an das Brennmaterial zum grössten Teile ab. Sobald das Wassergas aus dem Schachte *B* bei einer Temperatur zwischen 300 und 400° entweicht, bewirkt man durch Umstellen eines Schiebers, dass der Dampf nunmehr in *B* einströmt, um dann das in *A* bereits abgekühlte Brennmaterial wieder zu erhitzen. So wechselt man mit den Schächten *A* und *B* ab, bis neues Brennmaterial erforderlich ist und frische Luft eingeblasen werden muss. Der Erfinder will die gleiche Vorrichtung auch zur Anreicherung von Gichtgasen verwenden. Auch will er Wasserstoffgas erzeugen, indem er an der Austrittsstelle des heissen Wassergases Wasserdampf einbläst, wodurch

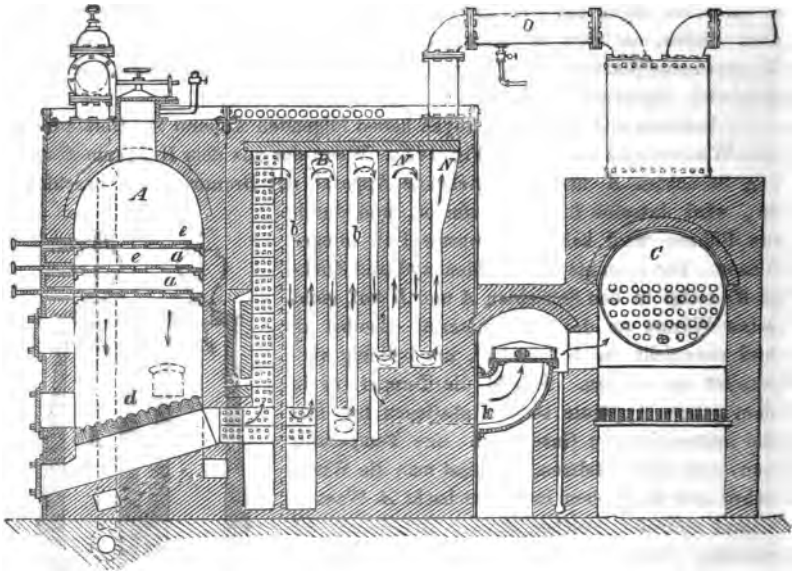
Fig. 163.



letzteres sich in Wasserstoff und Kohlensäure zersetzen soll, welches Gemisch er dann mit ungelöschtem Kalk behandelt. (D. P. 40684.)

Bei dem Apparat von Bundett Looms in Heartford, Connecticut, V. St. A. wird Kohle in den Verbrennungskammern *A*, welche paarweise angeordnet sind, vercokt. Die Entgasungsproducte werden durch die Ueberhitzungskammern *B*, welche gleichfalls paarweise angeordnet sind, geleitet, um durch Verbrennung unter einem Dampfkessel *C* die Erzeugung von Wasserdampf zu bewirken, welcher dann zur Bildung von Wassergas in einer der Kammern *A* verwendet wird. Unter letzteren ist ein System von Windcanälen zur Erwärmung des Gebläsewindes angeordnet. In den mit

Fig. 164.

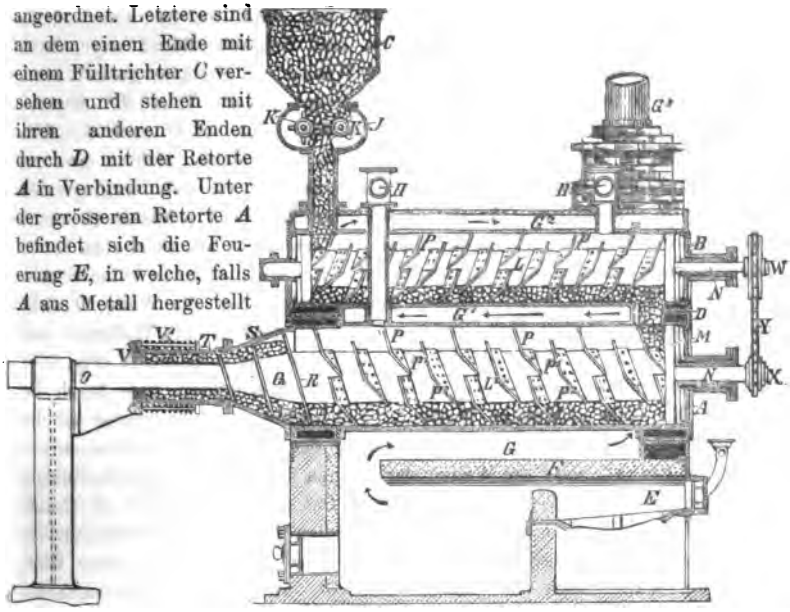


den verticalen Zwischenwänden *b* versehenen Kammern *B* befinden sich gleichfalls Windcanäle, deren Oeffnungen an verschiedenen Stellen des letzteren münden, um eine gleichmässige und vollständige Verbrennung der Gasproducte zu erzielen. Die Kammern *B* zerfallen in eine durch die Verbrennung der gasigen Producte erhitzte Abteilung, von welcher das Abzugsrohr *k* für die Verbrennungsproducte ausgeht, und in eine durch verdichtete Gase erhitzte Abteilung *N*, von welcher sich das Gasauslassrohr *O* abzweigt. In den Kammern *A* sind ausserdem noch perforirte Platten *a* mit Gleitrosten *e* angeordnet, durch deren Bewegung das auf dem obersten Rost aufgegebene Brennmaterial nach und nach abwärts gelangt. (D. P. 40530.)

Oswald Ross in London hat Apparate für die Destillation von Kohle, Schiefer und anderen Materialien angegeben. Ueber der horizontalen Retorte *A* (Fig. 165 u. 166) sind zwei andere cylindrische, ebenso lange Retorten *B* von

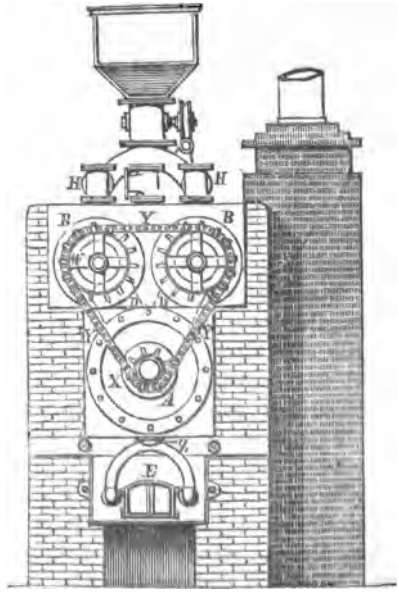
kleinerem Durchmesser angeordnet. Letztere sind an dem einen Ende mit einem Fülltrichter *C* versehen und stehen mit ihren anderen Enden durch *D* mit der Retorte *A* in Verbindung. Unter der grösseren Retorte *A* befindet sich die Feuerung *E*, in welche, falls *A* aus Metall hergestellt

Fig. 165.



ist, ein feuerfestes Gewölbe *F* eingemauert wird, um eine directe Einwirkung der Flamme auf die Retorte zu verhindern. Die Feuergase streichen von *E* aus durch Canal *G* unter der Retorte *A*, dann durch Canal G^1 zwischen *A* und *B*, dann durch Canal G^2 über die Retorten *B* hin nach dem Schornstein G^3. Infolge dieser Anordnung wird Retorte *A* stärker erhitzt als die kleineren Retorten *B*. Sämtliche Retorten sind mit Ableitungsrohren *H* versehen. Um das Material gleichmässig zu zerkleinern, ist der Trichter *C* an seinem unteren Ende mit einer Kammer *J* ausgestattet, in welcher zwei mit Zähnen versehene Wellen *K* verstellbar angeordnet sind. In den Retorten befinden sich in deren

Fig. 166.



Längsachse Wellen L und L^1, deren Durchmesser ungefähr gleich dem halben Durchmesser der Retorte ist, und welche zweckmässig hohl hergestellt sind. An den Wellen sind Schraubenflügel angeordnet, deren beide Teile P^1 und P^2 in einem Winkel zu einander gestellt sind, und deren vordere Teile P^2 steilere, deren hintere Teile P^1 flachere Schraubengänge bilden. Die Welle L^1 verjüngt sich bei Q nach der Entleerungsöffnung der Retorte A zu. Das Ende Q, welches sich in eine cylindrische Welle O fortsetzt, ist mit einer nach O zu sich verjüngenden Schnecke R ausgestattet. An den Mantel der Retorte A schliesst sich eine konische, der Schnecke R entsprechende Fortsetzung S an, welche an ihrem engeren Ende mit einem zur Entleerung der Retorte dienenden cylindrischen Mundstück T versehen ist. Dieses kann durch einen die Welle O dicht umschliessenden Deckel V luftdicht geschlossen werden. Die Wellen L und L^1 sind an ihren mit Kettenrädern W und X versehenen Enden N (Fig. 166) durch eine endlose Kette Y mit einander derart verbunden, dass durch die von der Maschine getriebene Welle L^1 gleichzeitig diese Bewegung auf die Wellen L übertragen wird. Die Durchmesser der Kettenräder werden zweckmässig so gewählt, dass die Wellen der kleinen Retorten sich mit der halben Geschwindigkeit der Welle L^1 bewegen. Das zu verarbeitende, in C aufgegebene Material wird durch die Daumenwellen K etwas gebrochen und in die Retorten B hineingetrieben, welche auf etwa 300° erwärmt sind. Hier, durch die Wärme auch noch mürber gemacht, wird das Material durch die vorderen Teile P der Flügel vorgeschoben und gleichzeitig durch die hinteren Teile P^1 unter einander gerührt, gebrochen und zerkleinert. Das Material gelangt so allmälig durch D in die Retorte A, wo es einer höheren Temperatur ausgesetzt und stärker bewegt und fortgetrieben wird. Die sich in den Retorten entwickelnden flüchtigen Producte werden durch die Rohre H einem Condensator zugeführt. Man ist durch diese Construction in der Lage, die flüchtigen Producte der weniger erhitzten Retorte B und der stärker erhitzten Retorte A getrennt von einander auffangen zu können. Das Material, in der Retorte A vorwärts bewegt und auch noch etwas mehr zerkleinert, gelangt allmälig nach dem sich verengenden Teil S, wo es durch Schnecke R in das Mundstück T gedrückt wird. (D. P. 40212.)

Baecker in Budweis vergast Kohlenteer, indem derselbe mit Coks, Kohlengries oder Russ zu einem dickflüssigen Brei angerührt und continuirlich oder intermittirend in eine glühende Retorte geführt und abdestillirt wird. Das in Vorlagen condensirte Teeröl wird ebenso gemischt wie der Teer und aufs neue auf Gas und Coks verarbeitet. (D. P. 43096.)

Petroleum als Brennmaterial. Da die beim Verbrennen von Erdöl entstehende Wärme noch nicht durch Versuche festgestellt ist, so kann man dieselbe nach der Dulong'schen Formel annähernd berechnen, obschon die so erhaltenen Endzahlen etwa um 8 Proc. zu niedrig sind. Nach H. Sainte-Claire Deville ist die durchschnittliche Zusammensetzung von Erdöl: 84·7 Proc. C, 13·1 H und 2·2 O. Hieraus berechnet sich ein Verdampfungswert

von 8·90 kg Wasser bei 1 at Druck für 0·45 kg Erdöl, wobei das durch die Verbrennung des Wasserstoffes gebildete Wasser in gasförmigem Zustande angenommen wird. In einem guten Dampfkessel werden aber nur etwa 80 Proc. der entwickelten Wärme nutzbar gemacht, so dass 0·45 kg Erdöl in Wirklichkeit nur 7·12 kg Wasser in Dampf verwandeln. Von diesem letzteren werden aber etwa 5 Proc. verbraucht, um das Erdöl in die Feuerung einzuführen, so dass 0·45 kg Erdöl dann im ganzen 6·71 kg Wasser oder etwa 32 Proc. mehr als die gleiche Menge Kohle zu verdampfen vermögen. Wenn der Preis des Erdöles von 0·87 spec. Gew. 1·8 Pf. für 1 l beträgt, so würde dies einem Kohlenpreise von 16·3 M. für 1 t (engl.) entsprechen. Hieraus geht hervor, dass die Einfuhr des kaukasischen Petroleums und dessen Benutzung als Brennmaterial von Wichtigkeit werden kann. (Dingl. **266,** 29).

4. Feuerungsanlagen.

Um eine möglichst vollkommene Rauchverzehrung zu erreichen, bringt Jos. Vilas in Manitowoc, Wisconsin, V. St. A., die neben der Hauptfeuerung angebrachten Nebenfeuerungen mittelst besonderer Züge mit jener derartig in Verbindung, dass die in den Nebenfeuerungen entwickelten Verbrennungsproducte von unten durch den Rost der Hauptfeuerung ziehen müssen. (D. P. 39330).

Fig. 167.

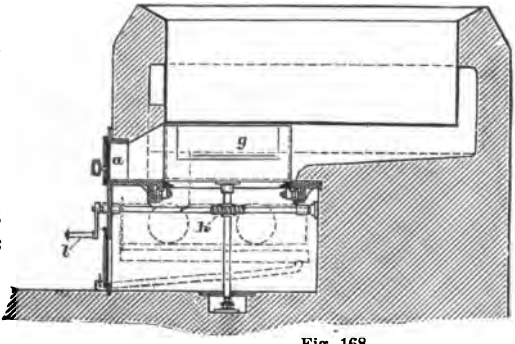
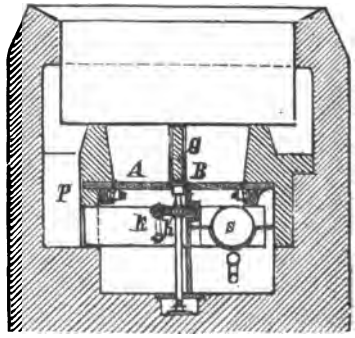


Fig. 168.



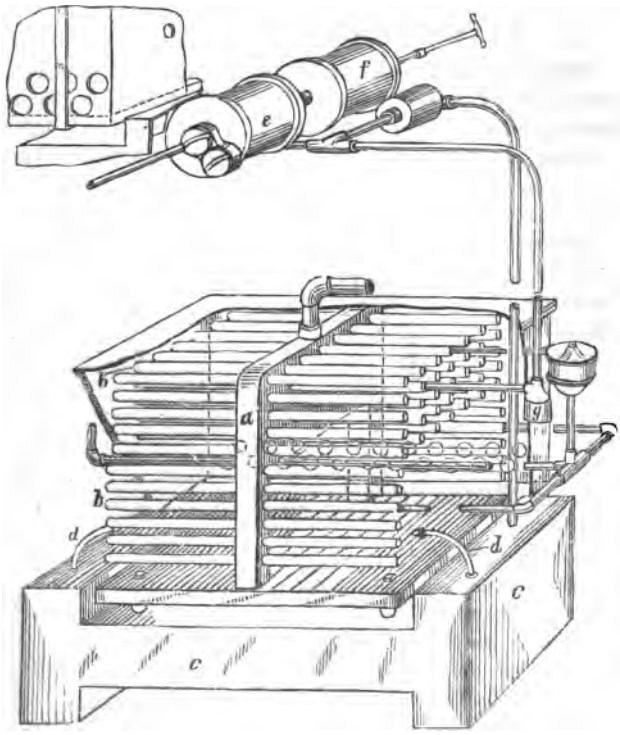
Bei der Feuerungsanlage von Conzelmann und Eichfelder in Nürnberg ist der Rost durch eine Kurbel *l* nebst Schraubenvorgelege *h k* drehbar und durch die Zwischenwand *g* in zwei Hälften geteilt, Fig. 167 u. 168. Wird nun die Rosthälfte *A* beschickt, so werden die Rauchgase gezwungen, durch den Schacht *p* und Rohr *s* die andere Rosthälfte *B* von unten zu durchziehen, wo dann die vollständige Verbrennung stattfindet. Die Rosthälften *A* und *B* werden abwechselnd beschickt, zu welchem Zwecke dieselben durch die Drehvorrichtung *l, h, k* vor die Beschickungsöffnung *a* gebracht wird. (D. P. 40479).

Godeffroy und Koopmann in Ham-

burg setzen behufs rauchloser Verbrennung und gleichzeitiger Unschädlichmachung des in der Steinkohle enthaltenen Schwefels der pulverisirten Steinkohle 20 bis 40 Proc. gepulverten Kalksteins zu. (D. P. 40211). Trotz der ungemein starken Aschevermehrung wird das Verfahren (u. a. auf einigen Hamburger Schiffen) ausgeübt, angeblich mit Erfolg. Vielleicht bewirkt die aus dem Kalkstein entwickelte Kohlensäure die Verbrennung des Kohlenstoffs, der sonst als Rauch fortgehen würde, zu Kohlenoxyd, so lange dieser noch sehr heiss ist. Auch die schweflige Säure aus dem Schwefel der Kohle wird gebunden.

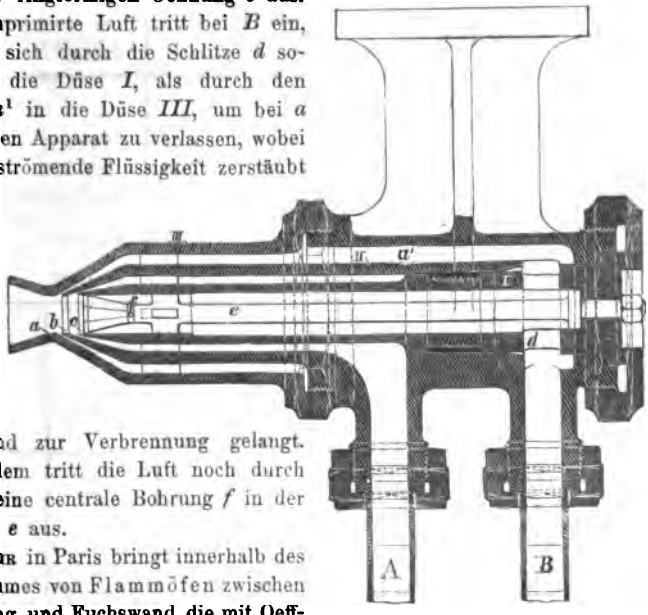
Die Aerated Fuel Company in Springfield, Mass, V. St. A. hat folgende Feuerung für zerstäubte flüssige Brennstoffe angegeben, Fig. 169. Der aus dem verticalen Teile *a* und den Rohren *b* bestehende Dampfkessel wird durch zerstäubtes Brennmaterial beheizt, welches aus dem Behälter *c* durch mit Düsen versehene Zuführungsrohre *d* mittelst der Dampfluftpumpe *e f* zwischen die Rohre *b* geblasen wird und dort an einer Lampenflamme zur Entzündung gelangt. Ueberschreitet der Dampfdruck im Kessel einen bestimmten Betrag, so wird durch das automatische Ventil *g* die Dampfzufuhr zu dem Dampfcylinder *e* der Luftpumpe *f* abgesperrt und letztere ausser Betrieb gesetzt, wodurch die fernere Zufuhr von Brennstoff unterbrochen wird. Sinkt dagegen die Dampfspannung unter eine gewisse Grenze, so wird das Ventil *g* geöffnet, wodurch die Luftpumpe *f* wieder in Thätigkeit gesetzt und eine weitere Brennmaterialzufuhr wieder bewirkt wird. (D. P. 42690.)

Fig. 169.



Bei der Feuerungsanlage von Svetozar Nevole in Wien (D. P. 39211) tritt flüssiges Brennmaterial bei *A* ein, Fig. 170, und strömt durch die Düse *II* in einer ringförmigen Oeffnung *b* aus. Die comprimirte Luft tritt bei *B* ein, verteilt sich durch die Schlitze *d* sowol in die Düse *I*, als durch den Kanal a^1 in die Düse *III*, um bei *a* und *c* den Apparat zu verlassen, wobei die ausströmende Flüssigkeit zerstäubt wird und zur Verbrennung gelangt. Ausserdem tritt die Luft noch durch eine kleine centrale Bohrung *f* in der Spindel *e* aus.

Fig. 170.



Bair in Paris bringt innerhalb des Herdraumes von Flammöfen zwischen Feuerung und Fuchswand die mit Oeffnungen *h* versehene Scheidewand *g* an, welche den Herd in die beiden Kammern *A* und *B* teilt. Die von der oberen Kammer kommenden Feuergase sollen bei ihrem Durchgange durch die Oeffnungen *h* vollständig verbrennen, um eine gleichmässige Verteilung der Hitze auf die in der unteren Kammer aufgeschichteten Substanzen zu erzielen. Wird der Herdraum nach längerem Anheizen durch die Schieber *i* vollständig abgeschlossen, so kann der Ofen auch als Muffelofen gebraucht werden, wobei dann die Scheidewand als Wärmequelle dient. (D. P. 40315).

Fig. 171.

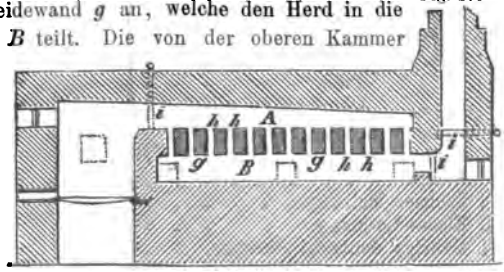
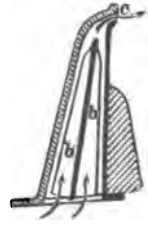


Fig. 172.



Seidel in Dresden bringt in der hohlen Feuerbrücke, welche oben mit Ausströmungsöffnungen *c* versehen ist, den registerförmigen Körper *b* an. Dieser bildet mit den Wandungen Heizcanäle für die Verbrennungsluft. (D. P. 42971).

Statistik.

1. Ein- und Ausfuhr im Deutschen Reich in metr. Centnern ausgedrückt.

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Petroleum und Petroleumdestillaten mit Ausnahme der Schmieröle	5 092 990	1 419	4 383 637	1 948
„ Schmierölen, mineralischen .	330 119	7 381	226 293	6 666
„ Steinkohlen	26 747 392	87 813 772	25 602 905	86 553 601
„ Coks	2 367 288	7 247 629	2 503 072	6 401 602
„ Braunkohlen	44 243 267	164 427	40 849 303	158 556

2. Production im Deutschen Reiche im Jahre 1886.

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		
a) **Steinkohlen.**				
I. Preussen.				
Prov. Schlesien	139	—	15 996 326	68 336 188
„ Hannover	16	—	566 961	3 875 935
„ Westfalen	124	1	20 208 993	95 315 216
„ Rheinland	82	—	15 588 720	89 272 173
Uebriges Preussen	3	—	121 799	956 108
Zusammen Königreich Preussen	364	1	52 482 779	257 755 620
II. Bayern.				
Reg.-Bez. Oberbayern	6	1	360 663	3 230 553
„ Pfalz	12	—	192 425	1 697 437
„ Oberfranken	3	—	43 866	344 501
Zusammen Königreich Bayern .	21	1	596 954	5 272 491
III. Sachsen	42	—	4 249 023	32 199 007
IV. Baden	3	—	6 500	70 000
V. Sachsen-Meiningen	3	—	4 485	34 208
VI. Elsass-Lothringen	2	—	18 871	4 663 123
VII. Uebrige deutsche Staaten . . .	1	—	697 966	733 246
Zusammen Deutsches Reich . .	436	2	58 056 598	300 727 695
Im Jahre 1885	452	1	58 320 398	302 942 158
b) **Braunkohlen.**				
I. Preussen.				
Prov. Brandenburg	105	—	2 409 749	5 373 030
„ Posen	7	—	22 179	78 419
„ Schlesien	39	—	360 589	1 289 398
„ Sachsen	202	—	9 169 186	23 820 805
„ Hannover	3	—	6 739	21 330
„ Hessen-Nassau	37	—	208 202	919 563
„ Rheinland	28	—	388 761	509 217
Zusammen Königr. Preussen .	421	—	12 565 405	32 011 762

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge Tonnen	Wert
	als Hauptproduct	als Nebenproduct	zu 1000 kg	ℳ
II. Bayern	5	—	7 795	32 460
III. Sachsen	111	—	733 918	2 144 041
IV. Hessen	10	—	86 725	524 942
V. Braunschweig	6	—	382 077	1 147 604
VI. Sachsen-Altenburg	55	—	917 264	1 636 392
VII. Anhalt	13	—	899 124	2 607 886
VIII. Reuss j. L.	2	—	8 314	26 145
IX. Uebrige deutsche Staaten	2	—	25 364	91 031
Zusammen Deutsches Reich	625	—	15 625 986	40 222 263
Im Jahre 1885	633	—	15 355 117	40 377 832
c) **Graphit.**				
Deutsches Reich	30	—	2 906	121 700
Im Jahre 1885	41	—	3 359	160 512
d) **Asphalt.**				
I. Braunschweig	4	—	25 717	114 000
II. Uebrige deutsche Staaten	5	—	17 177	102 075
Zusammen Deutsches Reich	9	—	42 894	216 075
Im Jahre 1885	9	—	45 412	256 147
e) **Erdöl.**				
I. Elsass-Lothringen	4	—	7 690	550 884
II. Uebrige deutsche Staaten	10	—	2 695	410 661
Zusammen Deutsches Reich	14	—	10 385	961 545
Im Jahre 1885	13	—	5 815	470 616

XXVI. Zucker.

1. Rübenbau und Rübenernte.

Zur Wertschätzung der Rübensaat ist es bekanntlich durchaus erforderlich, nicht nur die Keimfähigkeit von 100 Rübenknäueln, sondern auch die Keimfähigkeit einer bestimmten Gewichtseinheit (1 g) Samen zu bestimmen. Es ist nun fraglich, welche Normalzahlen bei der Wertschätzung für den praktischen Gebrauch im Handel zu wählen seien. Wir haben schon früher[1]) die v. Bretfeld'schen Normalzahlen mitgeteilt. Sempotowski (D. Zuckerind. **1887**, 1289) findet dieselben ein wenig zu niedrig gegriffen, und schlägt folgende Normen vor: I. für grossknäuelige Saaten: a) mindestens 170 Keime pro 100 Knäuel, b) mindestens 65 Keime pro 1 g. c) höchstens 25 nichtkeimende Knäuel pro 100 Knäuel; II. für kleinknäuelige Saaten: a) mindestens 150 Keime pro 100 Knäuel, b) mindestens 75 Keime pro 1 g. c) höchstens 15 nichtkeimende Knäuel pro 100 Knäuel.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 250.

Eine von Pagnoul ausgeführte Untersuchung von Rübensamen (16 Samen-Varietäten) lehrt, dass die Behauptung, der Phosphorsäuregehalt der Samen stehe in directer Beziehung zum Zuckergehalte der daraus gezüchteten Rüben, eine irrige ist. (Sucr. ind. 1887, 68.)

Den schädlichen Einfluss starker Stickstoffdüngung auf die Rüben-Qualität weist Herzfeld (Z. Zuckerind. 1888, 121) nach. Stark mit Stickstoff (besonders Natronsalpeter) gedüngte Rüben enthalten bis dreimal so viel Stickstoff in Form von Melassebildnern als nur mit Phosphorsäure gedüngte, und $^1/_3$ mehr als ganz ungedüngte.

Ueber die Zuckerbildung in der Rübe hat Girard Versuche angestellt, die in Z. Zuckerind. (1887, 672) mitgeteilt sind.

Ueber Zucker- und Markgehalt einzelner Rübenteile berichtet v. Proskowetz (Z. Zuckerind. 1888, 269.)

Ueber die geeignetste Rübengestalt sagt Orlowski (Chem. Z. Répert. 1887, 205 aus Przegl. techn. 1887, 179): 1. Der Rübenkopf soll flach ellipsoidisch gestaltet sein und die Beblätterung sich im höchsten Teile desselben concentriren; 2. im breitesten Teile muss die Rübe möglichst cylindrisch aussehen; 3. der unterste Teil sollte nicht konisch, sondern spindelartig verlaufen. Verf. betrachtet 300 mm als die beste Rübenlänge; es ist dies die Normallänge unter den jetzigen Bedingungen der Rübenzucht in Russland und Polen; in den westlicheren Ländern zieht man bekanntlich eine 330—350 mm lange Rübe vor.

Möglichst haltbare Rüben in den Mieten erzielt man nach Sostmann (D. Zuckerind. 1888, 234) bei Berücksichtigung folgender Punkte: 1. Die Rübe muss vollständig ausgereift sein, wozu wenigstens auf kälteren Böden, ein auf 1 Tl. N (als $NaNO^3$) mindestens 3 Tle. P^2O^5 enthaltender Dünger nötig ist. 2. Die Temperatur in den Mieten darf nicht über 10° C. steigen, was man erreicht, indem man die seitlich wohlbewahrten Mieten oben, in ihrer ganzen Länge, 15—20 cm breit offen lässt und nur bei Eintritt starken Frostes oder Regens abdeckt. Während der drei ersten Wochen ist tägliche Temperaturbeobachtung erforderlich.

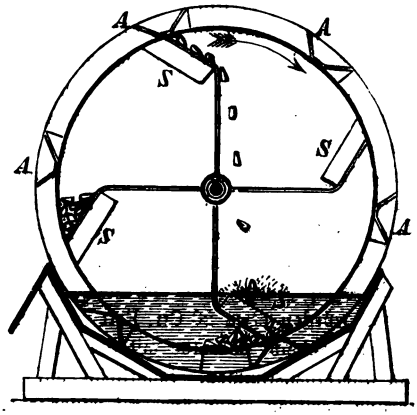
Die Haltbarkeit eingemieteter Rüben ist nach (von der Praxis bestätigten) Versuchen Hellriegel's (D. Zuckerind. 1888, 684) bei vorhergegangener Düngung mit Chilisalpeter eine grössere als bei Phosphorsäuredüngung.

2. Reinigung der Rüben.

Bei der transportablen Rübenwaschmaschine von Schliemann (D. P. 38961) werden die Rüben in der Waschtrommel von gebogenen Schaufeln *S* emporgehoben, um von oben frei in das Wasser herabzufallen und während einer Viertel-Umdrehung der Trommel auf deren Boden hinzurollen. Die auf dem Boden des niedrigen Waschtroges sich ablagernde abgewaschene Erde wird durch einen Schneckengang und gebogene Leitstücke am äusseren Umfang der Trommel fortwährend ans eine Ende derselben gekehrt und hier von Auswurfsschaufeln *A* ausgeworfen.

Die Quirlwäsche wird in D. Zuckerind. (1888, 139) besprochen. Dieselbe ist in einem gemauerten Bassin im Erdboden placirt und hat ihren Standort an der Ausmündung der Rübenschwemme. Sie ist in zwei Abteilungen geteilt. In der ersten Abteilung werden die Rüben mit dem Schwemmwasser vorgewaschen und dann in die zweite Abteilung ausgehoben, wo sie mit reinem Wasser nachresp. vollkommenre in gewaschen werden. Von hier aus gelangen die Rüben direct auf den Elevator nach dem Schüttelsieb, Putztransporteur oder event. der Steuerwaage. Die Abführung des Schmutzwassers aus der Wäsche geschieht durch seitlich in dem Mauerwerk angebrachte Regulirschieber und Siebböden.

Fig. 173.



3. Saftgewinnung.

Als Ursache des schlechten Drückens in der Diffusionsbatterie wird (nach D. Zuckerind. 1887, 1543) in der Regel ungenügender Wasserdruck vom Reservoir genannt, und da, wo das Steigerohr einer Wasserpumpe den Druck auf die Diffuseure ausübt, nicht genügende Stärke der Pumpe. Fast überall, wo dem Verf. diese Klagen bekannt wurden, arbeitete man mit einem hydrostatischen Druck von $1^1/_4$—$1^1/_2$ at, den man als hinreichend bezeichnen muss. Der Vorteil einer grossen Druckhöhe (z. B. 16 m) wird durch die grosse Anpressung der Schnitte an die Siebböden aufgehoben. Wesentlich ist eine genügend grosse freie Siebfläche. Um nun diese in kleinen Diffuseuren hervorzubringen, entstanden die mannigfaltigsten Arten von gewölbten, gewellten und gerippten Siebböden, Siebentlastern, Spritzen und eingehängten Ankern, die alle mehr oder weniger ihren Zweck erfüllten. Wichtig ist ferner die Erzeugung guter, fehlerfreier Schnitte. Je netzartiger sich die letzteren auf das Sieb lagern und in sich selbst schichten, je geringer der Widerstand, der der durchströmenden Flüssigkeit sich entgegenstellt, und je schneller diese Flüssigkeit unter der bedingten Temperatur die Schnittlingsmasse durchströmt, desto vollständiger wird die letztere entzuckert.

Gegen das Schäumen der Säfte in der Diffusionsbatterie schaffen die Entluftungsapparate in vielen Fällen nur teilweise Abhülfe. Besser ist nach A. Wagner in Sarstedt (D. Zuckerind. 1887, 1035) eine einfache Einrichtung, welche darin besteht, dass man den Rohrsträngen der Diffusionsbatterie einen neuen Rohrstrang zufügt und diesen durch Stutzen und Ven-

tile mit sämtlichen Diffuseuren oben verbindet. Diese neue Leitung dient dann nur zum Abtreiben des Saftes zur Saturation und ermöglicht, den Rohsaft nach dem Anmaischen, nicht wie bis jetzt üblich von unten, sondern von oben aus dem Diffuseur abzutreiben.

Im Anschlusse an die übliche Saftgewinnung durch Diffusion sei hier der directen Extraction des Zuckers aus der Rübe mittelst Alkohols gedacht. Neuerdings ist dieses Verfahren namentlich wieder von Konrad Trobach in Berlin ausgebildet worden. Seine Patente haben allerdings teilweise eine ungünstige Beurteilung erfahren. Herzfeld (D. Zuckerind. 1887, 716) teilte auf der Generalversammlung des Deutschen Zuckerfabrikanten-Vereines zu Berlin eigene im Vereinslaboratorium unternommene Versuche über Extraction mittelst Methylalkohol mit, die die Leichtausführbarkeit des Verfahrens darthun. Interessant ist das Auftreten einer beträchtlichen Menge Fett in dem Methylalkoholextract. Aus 10000 Ctr. Rüben würden etwa 20 Ctr. Fett zu gewinnen sein. Seiner chemischen Natur nach scheint dasselbe mit dem in dem gewöhnlichen Rüböl vorkommenden übereinzustimmen. Sämtliche auf diese Weise erhaltenen Zucker wie Syrupe besitzen einen äusserst widerlichen Geschmack nach frischen Rüben, der aber durch Anwendung einer Kalkscheidung sofort in einen angenehmen Vanillegeschmack umgewandelt wird. H. hat ermittelt, wie viel Bestandteile der mit Alkohol völlig ausgelaugten Schnitzel noch in Wasser löslich seien. Es seien dies 12 Proc. der trockenen Schnitzel gewesen, davon 3—4 Proc. Asche. Auf frische Rüben umgerechnet, stellt sich die Zahl auf 0·6 Proc. Das bedeute eine Verbesserung des Quotienten von 83 auf 86, welche Verbesserung H. nicht für gross genug hält, um die Anwendung der Alkoholmethode zu rechtfertigen. Zum Auslaugen von 70000 Ctr. Rüben gehören 2500 hl Spiritus im Werte von 87000 Mk.; den wirklichen Bedarf aber schätzt Referent

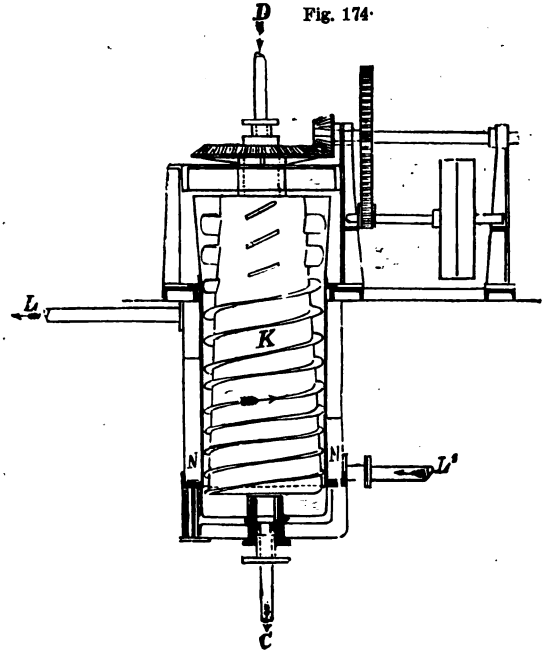


Fig. 174.

bei den Verlusten, die im Fabrikbetriebe durch Abdestilliren von Spiritus eintreten, auf mindestens die dreifache Menge.

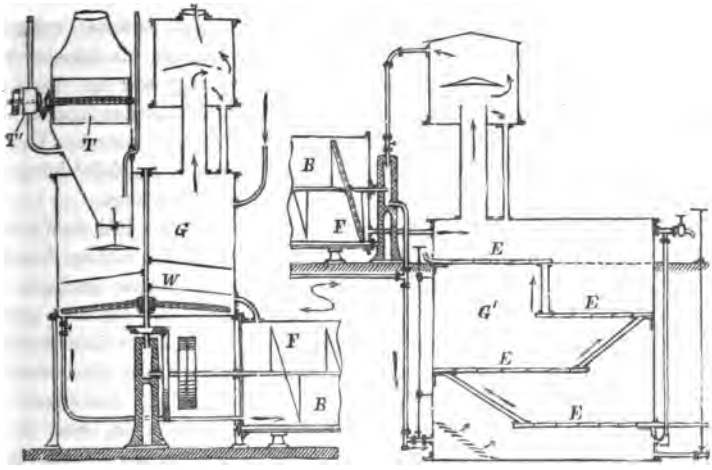
Bei der Rübenschnitzel-Trockenmaschine von Kefferstein (D. P. 42297) wird die Schnecke *K* (Fig. 174) durch bei *D* eintretenden und bei *C* austretenden Dampf geheizt. Die aus den Schnitzeln sich bildenden in den Raum *N* übertretenden Wasserdämpfe werden entweder durch Condensator und Luftpumpe abgesaugt oder durch comprimirte heisse Luft, welche bei L^1 ein- und bei *L* austritt, verdrängt.

Ueber die Haltbarkeit getrockneter ausgelaugter Rübenschnitzel bei längerer Aufbewahrung macht Hellriegel (D. Zuckerind. 1887, 1614) Mittheilungen.

4. Saftreinigung (Scheidung und Saturation).

In der Anlage zum continuirlichen Betriebe der Scheidung und der Saturation des Scheideschlammes von Schwager und Wagner (D. P. 40754; Fig. 175) bewegt sich der Scheidesaft und das Saturationsgas ununterbrochen nach dem Princip des Gegenstromes, so dass das frische Gas zuerst den abfliessenden Saft trifft und der frische stark alkalische Saft zuerst die

Fig. 175.



letzten Spuren Kohlensäure aus dem Gase absorbirt. Die Hauptteile der Anlage sind die Messtrommeln $T\,T_1$ zur Einführung des Saftes und der Kalkmilch in bestimmten Quantitäten, das Gefäss *G* mit einer hohlen, mit durchbrochenen Rührarmen besetzten Welle *W*, der Behälter *B* mit gleichfalls hohler Welle und hohlen Flügeln *F*, aus deren Oeffnungen das Saturationsgas ausströmt, und das Gefäss G_1 mit doppelwandigen Etagen *E*, welche durch Dampf erhitzt werden, und über welche der Saft herabströmt.

Ueber das neue Heffter'sche Scheide- und Saturationsverfahren[1]) lässt sich vorläufig keine sichere Mitteilung machen, da dasselbe nicht patentirt ist, vielmehr als Fabrikgeheimnis betrachtet wird. Der Erfinder selbst hat einige dürftige Angaben (D. Zuckerind. 1887, 986) hierüber veröffentlicht, die nur das Princip des Verfahrens andeuten. Jede Pfanne erhält genau das ihr nötige Kalkquantum, nie zu viel, nie zu wenig. Die Feststellung der jedesmaligen Kalkmenge ist eine absolut genaue und kann von jedem Arbeiter leicht bestimmt werden.

Auch Schattmann (Münsterberg) macht über das Heffter'sche Scheidesaturationsverfahren auf der Generalversammlung des Deutschen Rübenzuckerfabrikanten-Vereins zu Berlin günstig lautende Mitteilungen (D. Zuckerind. 1887, 714). Man erspare reichlich die Hälfte Kalk gegenüber dem alten Verfahren.

Die Anwendung des Scheidekalkes in trockener Form befürwortet v. Ehrenstein (D. Zuckerind. 1887, 715), da gegenüber der Anwendung von Kalkmilch die gesamten Verdampfungskosten gespart werden. Der Kalk macht den Saft filtrationsfähig und klärt ihn, indem er beim Uebergange aus dem Hydratzustande in kohlensauren Kalk eine Menge von Farbstoffen etc. einschliesst. Ist dies unbestritten, dann muss man auch folgern, dass der Kalk in Form von Aetzkalk angewandt und im Safte gelöscht intensiver wirken müsse, da er sich dann im status nascendi befinde. v. Ehrenstein hat den Trockenkalk nicht in Stückenform, sondern als feinstes Mehl dem Safte zugesetzt. Diese Kalkmehl-Scheidung war in der Campagne 1886/87 bereits in 10 Fabriken mit bestem Erfolge durchgeführt.

Auch Courtonne (J. fabr. sucre 1888, 9) hebt die grossen Vorzüge der Kalkmehl- vor der Kalkmilch-Scheidung hervor und empfiehlt hierzu die von J. Hignette in Paris construirte Centrifugal-Reibmaschine.

Ueber die Wirkung der schwefligen Säure im Rübensafte teilt Degener (D. Zuckerind. 1887, 1228) folgendes mit. Es ist sicher, dass man mittelst schwefliger Säure eine raschere Saturation der letzten geringen Alkalitäten der Rübensäfte erreicht, als mit Kohlensäure. Degener glaubt dies darauf zurückführen zu sollen, dass kohlensaurer Kalk nicht allein in heisser Zuckerlösung, sondern auch in den Alkalisalzen der Citronensäure, Weinsäure u. dgl. m. beträchtlich löslich ist. Nach den bisherigen Erfahrungen teilt der schwefligsaure Kalk dies Verhalten nicht, oder in erheblich geringerem Grade. Daraus würde sich ergeben, dass man durch Anwendung schwefliger Säure den Kalk vollständiger ausfällen kann, als mittelst Kohlensäure.

Als die schweflige Säure in grösserem Maassstabe in der Zuckerindustrie angewendet zu werden anfing, wurde ihr natürlich auch die Eigenschaft zugeschrieben, helle Zucker zu erzeugen. Bodenbender zeigte dann, dass dies eine falsche Annahme sei und dass freie schweflige Säure allein nicht hellere

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 255.

Zucker erzeuge. Dies ist unzweifelhaft richtig; dennoch ist es mehr als wahrscheinlich, dass in vielen Fällen die Anwendung der schwefligen Säure auf die nach vollendeter Saturation noch alkalisch bleibenden Rübensäfte zu sich heller haltenden oder a priori helleren Zuckern führt. Es giebt eine Menge Substanzen, welche in alkalischer Lösung und am energischsten bei höherer Temperatur unter Braunfärbung Sauerstoff aus der Luft absorbiren. So Pyrogallussäure, Traubenzucker, Fruchtzucker, auch Rohrzucker; ferner das sog. Chromogen der Rübe und vielleicht noch andere leicht oxydirbare Nichtzuckerbestandteile. Wenn nun Zuckerlösungen, Füllmassen oder Rohzucker alkalischer Reaction lange dem Einfluss der Luft ausgesetzt sind, werden sie Sauerstoff aufnehmen und (ausgenommen vielleicht bei directer Belichtung) dunkler werden. Enthält aber das Product ein schwefligsaures Salz, so wirkt dieses schützend und die Dunkelfärbung tritt erst dann ein, wenn sämtliche schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt ist, und so ist das Nachdunkeln geschwefelter Producte zu erklären.

Die Oppermann'sche Magnesiascheidung[1]) hat eine verschiedenartige Beurteilung erfahren. Von Degener (D. Zuckerind. 1887, 1227) wurde betont, dass das Verfahren nur unter strenger Einhaltung der gegebenen Vorschriften gute Resultate gebe. Man lässt die Magnesia im Entstehungszustande zur Einwirkung gelangen und zwar, indem man in den Lösungen basisches oder neutrales oder saures Magnesiumcarbonat durch ein bestimmtes Quantum Kalk, Baryt oder Strontian zersetzt. Es gelingt dann auch, nicht nur die schädlichen Einwirkungen des Kalks durch secundäre Processe (wie Einwirkung auf Proteïnsubstanzen, Invertzucker, Zellsubstanz) aufzuheben, sondern die Verarbeitung der so gereinigten Lösungen ist weit leichter und die Ausbeute an krystallisirbarem Zucker eine grössere. Magnesia ist dann hinreichend verwendet, wenn die filtrirte Lösung mit dem gleichen Volumen Kalkwasser, stark erhitzt, weder eine Trübung noch eine Flockenbildung zeigt. Als Beispiel sei die Reinigung der rohen Diffusionssäfte näher erläutert. Man suspendirt oder löst ein Carbonat der Magnesia in solcher Menge, dass der nachträglich zugesetzte Kalk, Baryt oder Strontian durch den Kohlensäuregehalt der Magnesia zum weitaus grössten Teile oder vollständig als Carbonat gefällt wird. Es entspricht dies gewöhnlich, auf Rüben berechnet, 0·2 bis 0·3 Proc. Aetzmagnesia (als ein Carbonat verwendet), sowie 0·3 bis 0·5 Proc. Aetzkalk oder entsprechenden Mengen Baryt oder Strontian. Die Magnesiumcarbonat enthaltenden Rübensäfte werden auf mindestens 90° C. erhitzt und mit einer wenn möglich zur Scheidung ausreichenden geringen Menge Kalk (0·3 bis 0·5 Proc.) oder einer entsprechenden Menge Zuckerkalk versetzt. Nach einmaligem tüchtigen Umrühren gelingt die Filtration durch Filterpressen sehr schnell und gut. Ist die Filtration keine schnelle und gute oder tritt bei Anwärmung des Saftes ein starkes Schäumen ein, so genügt zuvor eine Anwärmung des Saftes

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 255; 9, 273.

nach Zusatz von 0·003 bis 0·006 Proc. Kalk, d. h. bis zur schwach alkalischen Reaction. Die Einwirkung der erwähnten Magnesiumcarbonate auf Kalk, Baryt oder Strontian darf nur bei hoher Temperatur mit möglichster Schnelligkeit vor sich gehen, da sonst sehr leicht feinkörnige, schwer filtrirbare Niederschläge zur Abscheidung gelangen. Bevor der Kalk zugesetzt wird, muss die kohlensaure Magnesia auf das sorgfältigste verteilt sein im gesamten Saft. Die Kalkmilch muss in möglichster Verdünnung möglichst langsam (etwa in einem Zeitraume von $^1/_2$—1 Minute) unter fortwährendem Bewegen zugesetzt werden.

Bei rationeller Saturation soll man nach Weisberg (Bull. Ass. chim. **1888**, 580) nicht mehr als 2 Proc. CaO anwenden. Auch soll man nach seiner Ansicht nur zwei Saturationen anwenden und die Alkalität nicht unter 0·025—0·030 sinken lassen, weil bei geringerer Alkalität die Verarbeitung oft unregelmässig und der Zucker weniger haltbar werde.

Umgekehrter Ansicht ist Suchomel. (Oest. Z. Zuckerind. **1888**, 159). Nach ihm sind bei der Scheidesaturation grosse Kalkmengen (3—4 Proc. und mehr) unbedingt nötig, wenn man mit Sicherheit aus Rüben jeder Art (auch ohne Knochenkohle) gute und kalkfreie Säfte erzielen will.

Nach v. Niessen (Z. Zuckerind. **1887**, 823) entfernt die Scheidesaturation 42·1 Proc. des Nichtzuckers, resp. 54·1 Proc., wenn man den Kalkgehalt mit berücksichtigt. — Die Schlammfiltration verschlechtert die Säfte und zwar desto mehr, je länger die Filterpressen laufen, so dass 5·9 Proc., resp. 13·5 Proc. des gefällten Nichtzuckers wieder aufgenommen wurden. Die zweite Saturation ohne neuerlichen Kalkzusatz hat keine reinigende Wirkung; dasselbe gilt für die zweite Filtration durch Filterpressen.

Ein Verfahren zur Klärung von Zuckersäften mittelst Gerbsäure hat Heffter (D. P. 39279) angegeben. Zur Erzielung eines grobflockigen, von der Flüssigkeit leicht trennbaren Niederschlages ist es erforderlich, dass die Säfte eine gewisse Kalkalkalinität besitzen, sich in concentrirtem Zustande befinden, vor oder während des Zusatzes von Gerbstoff abgekühlt, dann aber wieder angewärmt werden, um die Klärung zu beenden. Ohne diese vier Bedingungen ist eine Klärung der Säfte mittelst Gerbstoffes in der Praxis nicht ausführbar. Die Concentration der Säfte ist zweckmässig gleich derjenigen des Dicksaftes zu wählen. Die Minimalalkalinität beträgt 0·05. Die Menge des dem Saft oder der Lösung zuzusetzenden Gerbstoffes richtet sich nach der Kalkalkalinität; dieselbe ist derart zu bemessen, dass nach der Klärung noch eine Alkalinität von etwa 0·02 bis 0·04 vorhanden ist. Bei der Abkühlung des Saftes auf ca. 25 bis 40° C. scheidet sich dann infolge der Einwirkung des Gerbstoffes ein grauer, grossflockiger Niederschlag aus, der wahrscheinlich zum grössten Teil aus gerbsaurem Kalk besteht und stickstoffhaltige Körper aufnimmt. Dieser Niederschlag bildet sich nur, wenn die kalkalkalinische Lösung hinreichend abgekühlt ist. Um alsdann die Klärung zu vervollständigen, wird der Saft oder die Lösung mit

dem Niederschlag zusammen bis auf 80 bis 95° C. erwärmt. Hierbei nimmt der Niederschlag, ohne seine Gestalt zu verändern, in dem Saft vorhandene Farbstoffe auf, derart, dass der von der Flüssigkeit beispielsweise durch Filtriren leicht zu trennende Niederschlag nunmehr eine rötliche Färbung zeigt. Der auf diese Weise gereinigte Saft gelangt ohne Knochenkohlenfiltration direct zur Verkochung. Derselbe besitzt infolge der Abscheidung von Kalk und stickstoffhaltigen Körpern einen sehr hohen Reinheitsquotienten und ermöglicht eine höhere Ausbeute als die bisher bekannten Klärungsmethoden. Da bei diesem Verfahren ein Teil der zugesetzten Gerbsäure dazu benutzt wird, die stickstoffhaltigen Verunreinigungen der Zuckersäfte auszufällen, während der andere Teil lediglich dazu dient, die Alkalität zu vermindern, so kann man den letzteren nach einem Zusatz-Patent (No. 42003) zweckmässig durch ein billigeres Kalkfällungsmittel als Gerbsäure, z. B. Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Oxalsäure ersetzen.

Zum Entfärben und Filtriren von Zuckersäften und Syrupen wenden Heddle, Glew und Stewart (D. P. 39287) ein von ihnen „Hedylglin" benanntes Material an, das sie durch Glühen von Kieselguhr in Apparaten erhalten, welche im Prinzip den bei der Tierkohlefabrikation üblichen gleichen.

Schiller (Böhm. Z. Zuckerind. **1887**, 33 will die nach vollkommener Saturation in den Rübensäften zurückbleibenden Alkalien durch eine gesättigte alkoholische Lösung von Pimarsäure (pro 1 kg Alkali 2 kg dieser Harzsäure) fällen. Andere wiesen nach, dass die Wirkung der Pimarsäure lediglich eine schaumniederschlagende ist.

Die Zuckerfabrikation ohne Knochenkohle hat nach Karlik (Böhm. Z. Zuckerind. **1887**, 368; **1888**, 311) in zahlreichen österreichischen Fabriken vorzügliche Resultate ergeben.

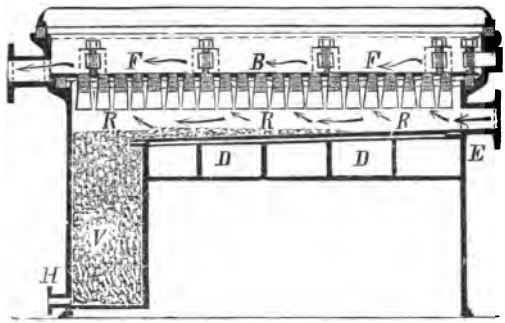
Als Ursache der spontan auftretenden Schwierigkeiten beim Abpressen des Scheideschlammes bezeichnet Herzfeld (D. Zuckerind. **1888**, 693) den kohlensauren Kalk. Derselbe kommt bekanntlich in drei Gestalten vor: amorph, krystallisirt als Kalkspath und als Aragonit. Die Aragonitkrystalle bilden sich ausschliesslich bei Temperaturen über 70° R., die Kalkspathkrystalle ausschliesslich bei 20° R. und zwischen 20 und 70° Gemenge beider krystallinischen Formen. Zweifellos sind diese Verhältnisse von Einfluss auf die Filtrirbarkeit des Schlammes. Auch Cholesterin, eine Substanz, welche in ganz geringer Menge zu einer äusserst voluminösen Gallerte aufquellt und dadurch die Filtrirbarkeit hemmt, wurde in derartigem abnormen Scheideschlamm nachgewiesen.

5. Filtration und Filterpressen.

Beutelfilter mit Wellblech-Einlagen liess sich die Maschinenbau-Actiengesellschaft vormals Breitfeld, Danek & Co. in Prag-Karolinenthal patentiren. (D. P. 42353.)

Der Filtrirapparat von DE BUCK (D. P. 38842) besitzt die Form eines Tisches und enthält eine gegossene Filterplatte *F* mit konischen Löchern, in welche konische mit mehreren Filzscheibchen ausgefüllte konische Rohrenden *R* gesteckt sind. Der unter Druck gestellte Zuckersaft filtrirt durch die Filzscheibchen in aufsteigender Richtung, indem er schon vorher, während er sich von der seitlichen Einflussöffnung *E* her unter die Filterplatte hin bewegt, einen Teil des Schlammes absetzt. Letzterer sammelt sich in der topfartigen Vertiefung *V* an, aus welcher er durch Hahn *H* abgezogen werden kann. Durch Dampfkammern *D* wird der Saft heiss erhalten.

Fig. 176.



Der mechanische Filtrirapparat von SCHINDELARSCH - MLYNOW (Böhm. Z. Zuckerind. **1887,** 516 nach Rep. Chem. Z.) besteht aus einer ungeraden Anzahl, nach Art eines Osmoseapparates zusammengefügter Holzrahmen, welche mit Geweben überspannt und durch Oeffnungen derart verbunden sind, dass beide Seiten der Gewebe unter gleichem Drucke stehen, so dass die Verunreinigungen der Säfte nicht an diese angepresst werden, sondern zu Boden sinken können; dies geschieht jedoch nur in den ungeradzahligen Rahmen, während die geradzahligen einen oberen Kanal besitzen, durch welchen der geklärte Saft abfliessen kann. Zur Filtration des Dünnsaftes von 4 000 Ctr. Rüben genügen drei Apparate, von denen täglich einer gereinigt wird. Die Temperatur des Saftes fällt während der Filtration nur um 1—2° C.

Neuerungen an Filterpressen von BAUR. (D. P. 41005.)

Die Zusammensetzung eines Niederschlages aus einer Dicksaft-Filterpresse wurde von E. VON LIPPMANN. (D. Zuckerind. **1887,** 1303) untersucht. Verf. erhielt eine grössere Menge eines Niederschlages zugeschickt, der, obwol nur eine dünne Schicht auf den Tüchern bildend, diese dennoch jedes mal sehr rasch und oft derartig verstopft hatte, dass der Betrieb unmöglich gemacht wurde. Die Prüfung ergab als Bestandteile des Niederschlages: Die Hydrate der Kieselsäure und Thonerde sowie fettsaure Magnesiasalze. Gummiartige Bestandteile fanden sich trotz der schleimigen und klebrigen Beschaffenheit des Niederschlages nicht vor.

6. Verdampfapparate.

WEISBERG (Sucrerie belge **1887,** 455) teilt folgende Analyse von Niederschlägen aus den drei Körpern eines Verdampfsystems mit.

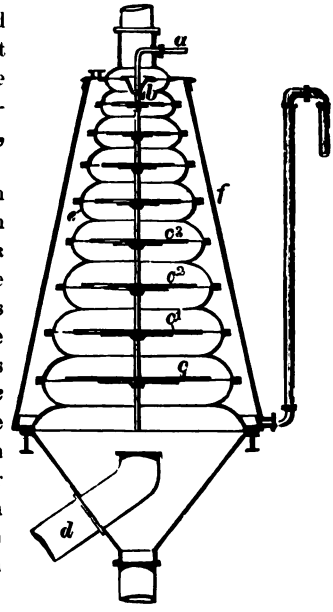
	A	B	C
Wasser	4·83	5·30	5·16
Organisches	32·56	29·67	16·40
Zucker	3·83	5·32	6·22
Calciumoxalat	—	7·81	37·63
Kalk	0·90	—	0·60

	A	B	C
Kieselsäure	36.95	33·71	22·00
$Al^2O^3+Fe^2O^3$	16·15	15·20	9·08
Alkalisulfate	2·42	1·18	1·85
Kupferoxyd	2·36	1·81	1·06

Chauvin (Sucr. ind. **1888**, 387) beobachtete in Verdampfapparaten Niederschläge, die in der Zusammensetzung ähnlich waren dem von v. Lippmann in einer Filterpresse gefundenen. Sie entstanden durch zu weit gehende zweite Saturation, wobei doppeltkohlensaurer Kalk in Lösung blieb.

Ueber geringe Luftleere und hohen Dampfdruck als Ursachen von Zucker- und Wärmeverlusten in Verdampfapparaten teilt Ehrhardt (D. Zuckerind. **1887**, 825) seine Ansicht mit. — Eine Neuerung an Verdampf-Apparaten wird in N. Z. Rübenz. (**1887**, 113) besprochen.

Fig. 177.



Ein Apparat zum Condensiren von Brüdendämpfen und zur gleichzeitigen Erwärmung von Wasser wurde Schwager patentirt. (D. P. 40819.) Die Brüdendämpfe treten durch das Rohr *d* ein, während das Einspritzwasser durch das Rohr *a* und Schale *b* auf den Tellern *e*, e^1, e^2 . . . abwärts träufelt. Der zwischen den Wandungen *e* und *f* liegende Raum dient zur Aufnahme des zu erwärmenden Wassers. Nach dem Zus.-P. 41944 werden zur Erzielung einer möglichst grossen Kühlfläche, einer feinen Zerteilung des Kühlwassers und innigen Berührung desselben mit den Brüdendämpfen doppelte Tellerreihen angebracht.

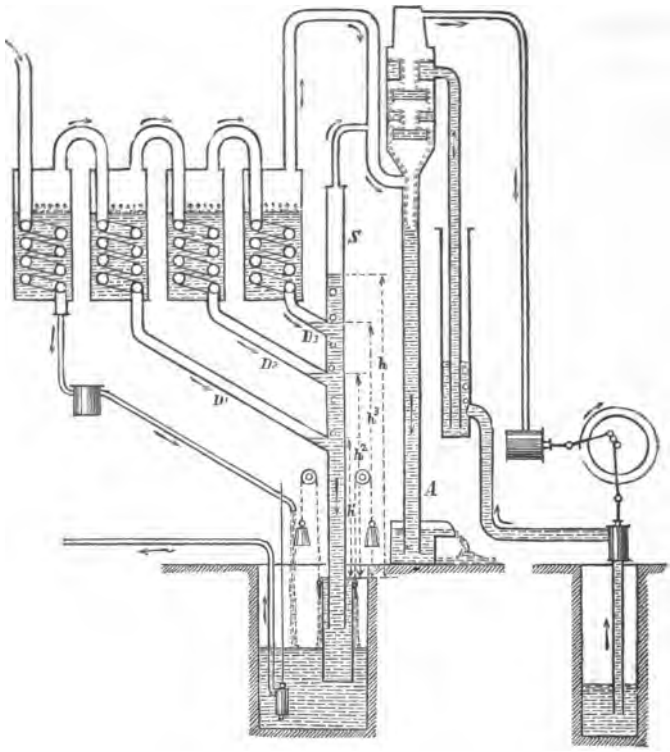
Bei den Mehrkörper-Vacuum-Verdampfstationen zur Hervorbringung und selbstthätigen Erhaltung bestimmter Drucke und Siedetemperaturen in jedem der einzelnen Verdampfkörper von der Sangerhäuser Actien-Maschinenfabrik und Eisengiesserei vorm. Hornung & Rabe und F. J. Weiss in Basel (D. P. 40421; Fig. 178) sind die unteren Enden der Heizsysteme der einzelnen Verdampfkörper mittelst Röhren D^1, D^2, D^3 . . . mit den Standröhren *S* oder *A* verbunden; letztere münden unten im Wasser, während sie oben mit einem Condensator in Verbindung stehen. Die Höhen h^1 h^2 h^3 . . . über dem Unterwasserspiegel können durch Kettenzüge u. s. w. verschieden regulirt werden.

Wellner & Jelinek nahmen ein Zusatz-Patent (D. P. 42001) zu ihrem Vacuumapparat (D. P. 6958)[1], 23078)[2], und 24001). Die in dem Zusatz-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **2**, 189; — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **0**, 242.

Patente 23078) angegebene Transportschnecke, durch welche die Entleerung des Apparates beschleunigt wird, ist ersetzt durch Ablassklappen, welche

Fig. 178.



drehbar an Winkelhebeln befestigt sind und mittelst Schrauben gegen die in den Bodenwänden angebrachten Oeffnungen angepresst bezw. von diesen entfernt werden können.

7. Herstellung und Verarbeitung von Rohzucker und raffinirtem Zucker.

Ueber die sogenannte Schaumgärung von Syrupen teilten Herzfeld (D. Zuckerind. **1887**, 1583), Degener (D. Zuckerind. **1888**, 27), Claassen (D. Zuckerind. **1888**, 327) und v. Lippmann (D. Zuckerind. **1888**, 673) ihre Ansichten mit. Früher berichtete Durin über zwei verschiedene Arten von Schaumgärung, von welchen die eine auf die Einwirkung der sich in den Syrupen anhäufenden Nitrate, die andere auf zu schwachen Kalkzusatz während der Arbeit zurückgeführt wurde. Verschieden von den durch Durin beobachteten sind die in jüngster Zeit mehrfach beschriebenen Erscheinungen, die nach Claassen (l. c.) in zwei Gruppen zerfallen, nämlich blosse Ab-

scheidung von Schaum an der Oberfläche der eingekochten Syrupe und Schaumbildung unter Volumzunahme durch starke Gasentwickelung. Die mechanische Erklärung für die Entstehung des Schaumes ergiebt sich nach Claassen wie folgt. Durch irgend einen Process entsteht in der Füllmasse Kohlensäure, welche in kleinen Bläschen in der heissen, noch ziemlich dünnflüssigen Masse langsam in die Höhe steigt. An der Oberfläche angekommen vermögen die Bläschen aber nicht die obere, zähe Haut zu durchbrechen. Es legt sich infolge dessen Bläschen an Bläschen und das Ganze steigt als Schaum in die Höhe. Wie Claassen fand, tritt beim Schütteln alkalischer Schaumsyrupe unter Luftabschluss infolge von Sauerstoffabsorption eine Volumenverminderung der darüber stehenden Luft ein. Umgekehrt bewirken neutrale oder schwachsaure Schaumsyrupe eine merkliche Volumenvermehrung der Luft. Claassen erklärt die Schaumgärung als die Zersetzung eines complizirten, organischen Nichtzuckerbestandteils in einfacher zusammengesetzte Stoffe, wie organische Säuren und Kohlensäure, hervorgerufen durch Sauerstoffaufnahme in den schaumigen Ablaufsyrupen. Herzfeld (l. c.) erklärte ursprünglich die Schaumgärung als durch einen dem *Bacillus amylobacter* van Tieghem's sehr nahe stehenden Spaltpilz verursacht, ist aber von dieser Ansicht jetzt wieder abgekommen. Degener (l. c.) giebt verschiedene Erklärungsweisen für die Entstehung von Schaumgärung. Wird beispielsweise eine Füllmasse geschleudert, welche nicht so stark eingekocht ist, dass aller auf Korn auszuscheidender Zucker als solcher auskrystallisirt ist, so sind die ausgeschiedenen Zuckerkrystalle von einer übersättigten Zuckerlösung umgeben, welche sehr geneigt ist, einen Teil ihres Zuckers abzuscheiden. Wenn nun beim Centrifugiren der heissen Masse ein verhältnismässig kalter Luftstrom dieselbe durchdringt, so wird sich plötzlich ein Teil des durch Uebersättigung gelösten Zuckers, wahrscheinlich amorph, ausscheiden und ein Schaum entstehen.

Nach v. Lippmann (l. c.) ist die Schaumgärung eine chemische Zersetzung des Zuckers (nicht also, wie Claassen will, von organischem Nicht-Zucker), resp. seiner Abbauproducte, deren Eintritt durch die Gegenwart grösserer Mengen gewisser Nichtzuckerstoffe, wie sie namentlich bei der Verarbeitung abnormer Rüben sich vorfinden, veranlasst und befördert wird. Bleibt der Syrup alkalisch, so ist eine alkalische Lösung von Invertzucker resp. dessen Zersetzungsproducten vorhanden, welche, wie Thénard, Cuisinier, Scheibler, Nencki, Duclaux nachwiesen, begierig Sauerstoff aus der Luft absorbirt, besonders auch (nach Thénard) in Gegenwart von NH_3: wird der Syrup aber sauer, so befindet sich Rohrzucker in saurer Lösung, wobei er, wie schon Malaguti zeigte, selbst kräftig Sauerstoff absorbirt, und dabei allmälig aber völlig in CO_2 und Ameisensäure übergeht. In beiden Fällen ist also Veranlassung zu ferneren Zersetzungen gebotten und es ist daher leicht verständlich, dass diese bei weiterer Verarbeitung der Syrupe in wachsendem Grade zunehmen; zugleich ergiebt sich auch aus dem Angeführten die richtige Deutung der Claassen'schen Absorptionsversuche.

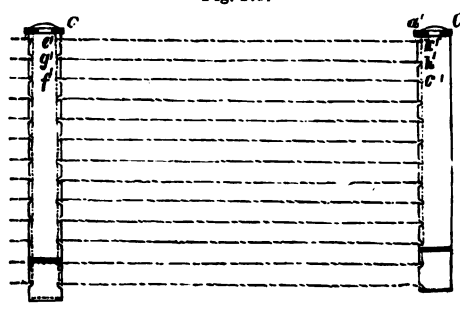
Zur Vermeidung der Schaumgärung empfiehlt v. Lippmann möglichste Zerstörung der organischen Substanz der Säfte und weitgehende Verringerung der Alkalität und Wegschaffung des Kalkes, um die Bedingungen für die Löslichkeit der organischen Substanz möglichst ungünstig zu gestalten. Zu Erreichung beider Zwecke soll man die Säfte zunächst etwa zehn Minuten lang mit Kalk aufkochen, sie womöglich vom entstandenen Niederschlage trennen, in der ersten Saturation bis zur noch deutlichen, in der zweiten bis zur möglichst geringen Alkalität saturiren, und den Dicksaft, falls er mehr als die unbedingt nötige Alkalität zeigt, nochmals mit Kohlensäure, event. mit Phosphorsäure behandeln.

Ein neues Verfahren zur Gewinnung von Zucker unter bedeutender Verminderung der Melassenproduction teilt Bögel (D. Zuckerind. **1887**, 1365) mit. Die Zuckerfüllmassen sollen, statt wie bisher mit 7 Proc., mit nur 2 Proc. Wassergehalt zur weiteren Verarbeitung, resp. zur Trennung von Syrup und Zucker kommen. Bei dem jetzigen Verfahren, erstes, zweites und drittes Product zu bilden, geht im zweiten und dritten Product die Krystallisation unter ungünstigen Verhältnissen vor sich; wird dagegen der als zweites und drittes Product auszuscheidende Zucker möglichst direct in der Füllmasse zur Krystallisation gebracht, so liegt darin ein grosser Vorteil, da alsdann die Krystallbildung im Anschluss an die vorhandenen Krystalle eine mächtige Anregung erhält. Dies zu bewirken ist der Zweck des neuen Apparates. Die auf 2—3 Proc. Wasser eingedickte Füllmasse kann man in dem Apparate gleichzeitig mit absolutem Alkohol auswaschen und gelingt es durch wiederholtes Auswaschen, fast reinen Zucker aus der Masse darzustellen.

Auch Bergreen in Roitzsch hat eine Methode erfunden zur Verminderung der Melassenproduction, welche auf ähnlichen Principien beruht. Er bringt Füllmassen von nur 4 Proc. Wasser (statt wie bisher 7—8 Proc.) ohne Wasser- oder Syrupzusatz zum Schleudern und berechnet, dass pro 1 Proc. Wasser, welche weniger in der Füllmasse vorhanden sind, etwa 5 Proc. Melasse weniger erzeugt werden. In Roitzsch hat sich bei Anwendung dieses Verfahrens die Melassenproduction von 3 Proc. auf 2·28 Proc. vermindert. In zwei französischen Fabriken soll das Verfahren ebenfalls eingeführt werden. (J. fabr. sucre **1888**, 2.)

Einen Füll- und Messapparat für Zuckerfüllmasse hat Baumgarth erfunden (D. P. 40256). Ein Verfahren und Apparat zur Trennung der Zuckermasse in Schleudermaschinen wurde Bevenburg (D. P. 41328) patentirt.

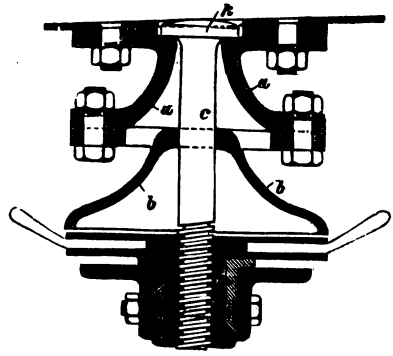
Fig. 179.



Kröger (D. P. 40035) ersetzt die Garngestelle seines

Krystallisationsgefässes für Kandiszucker[1]) durch die Gestelle CC^1 (Fig. 179), welche aus Schienen mit schrägen Einschnitten zum Einschlingen der Krystallisationsfäden bestehen. Zum Ablassen des Stürzels dient ein aus Gehäuse *a*, Glocke *b* und verstellbarer Spindel *c* mit Kopf *k* bestehendes Ventil (Fig. 180), bei dessen Oeffnen die am Boden des Gefässes befindliche Krystallkruste (durch Heben der Spindel *c*) zertrümmert wird.

Fig. 180.



Kasten- oder Zellenrad-Trockenapparat für Zuckerstreifen von May (D. P. 39580).

Das neue Zucker-Raffinations-Verfahren von Prangey (D. P. 42754; N. Z. Rübenz. 1888, 171) will die Zuckermasse in Form eines breiten Bandes verarbeiten und die Deckarbeit mittelst Luftleere resp. Druck vornehmen.

Bei Centrifugen, welche zur Erzeugung von Raffinadezucker in Platten dienen, ist nach D. P. 38737 der Wester-Suiker-Raffinadery in Amsterdam die Trommel mit einer grossen Anzahl von radialen Trennkeilen

Fig. 181.

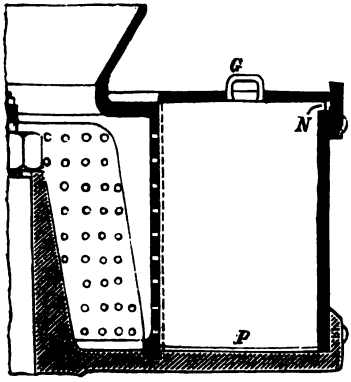
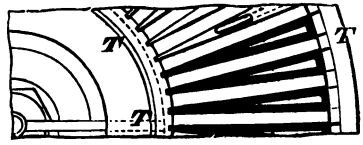


Fig. 182.



T ausgesetzt (Fig. 181 u. 182), zwischen welchen sich die Füllmasse verteilt und dadurch die Gestalt von Platten annimmt. Jeder dieser Trennkeile besitzt unten eine vorspringende Platte *P* von der Breite der Zuckerplatte, oben eine Nase *N*, welche in eine Nut am Rande der Zarge eingreift, und einen Griff *G*. Sind die Platten fertig hergestellt, so hebt man die Trennkeile und mit ihnen zugleich die auf den Seitenplatten ruhenden Zuckerplatten heraus. Hierbei zerbrechen die letzteren weniger leicht, als wenn sie und die Trennkeile getrennt für sich aus der Centrifuge herausgenommen würden.

Eine Maschine zum Pressen von perforirtem Würfelzucker wird

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 6, 258.

von Bander (D. P. 40199), eine Vorrichtung zum Verpacken von Würfelzucker von Pzillas (D. P. 40869) sowie von Lerch (D. P. 39045) beschrieben.

Neuerungen an Rockshackmaschinen wurden Neumann (D. P. 39993), Neuerungen an selbstpackenden Schlag- oder Knipp-Maschinen May (D. P. 38669), eine Maschine zum Abknippen von Würfeln aus Zuckerplatten Pzillas (D. P. 41735 und 41884), eine Sägemaschine zum Zerteilen von Hutzucker (oder Eis) in Scheiben Iken (D. P. 38756) patentirt.

8. Die Melasse und die Zuckergewinnung aus derselben.

a) Allgemeines.

Das Manoury'sche Verfahren der Melasseentzuckerung durch Zurückführung der Syrupe in die Saftextraction[1]) wurde in Mironowka von Szyfer in den zwei letzten Campagnen praktisch erprobt, hat sich aber nicht bewährt. Auch nach Vivien (Bull. ass. chim. **1887**, 259; Dingl. **267**, 132) ist dasselbe nicht erfolgreich.

Ein Verfahren zur Entzuckerung von Melassen von Schwenger's Söhne in Uerdingen (D. P. 38551) beruht auf den Thatsachen, dass 1. die Melassen und Zuckersyrupe in concentrirtem Methylalkohol vollständig löslich sind, und dass 2. aus dieser Lösung Alkohol und Oxalsäure die Salze der Melasse als Oxalate neben dem Zucker ausscheiden und die organischen Säuren und stickstoffhaltigen Bestandteile in Lösung lassen. Die zur Entzuckerung gelangenden Melassen oder Zuckersyrupe werden mit Methylalkohol oder auch einem Gemenge von Methylalkohol und Aethylalkohol in solchem Verhältnis versetzt, dass die Melassen sich in dem Zusatze auflösen und bei den späteren Operationen als Melassen nicht wieder ausscheiden. Hierzu würden beispielsweise für 50 kg Melasse von einer Polarisation von ca. 50 Proc. 0·04 hl Methylalkohol schon genügen. Die so erhaltene vollständige Auflösung der Melasse wird mit in Alkohol gelöster Oxalsäure versetzt und sodann ein Ueberschuss Aethylalkohol zugegeben. Die Quantität der zuzusetzenden Oxalsäure richtet sich hierbei nach der Quantität der in der Melasse enthaltenen Salze. Die sich bildenden oxalsauren Verbindungen scheiden sich als Niederschlag aus, während der Zucker bei dem Zusatz des überschüssigen Aethylalkohols als in letzterem unlöslicher Niederschlag mit zur Abscheidung gelangt. Es kann auch der Zusatz von Oxalsäure mit der grösseren Menge des Aethylalkohols gleichzeitig erfolgen, in welchem Falle die Salze und der Zucker neben einander ausgeschieden werden. Den erhalteeen und von der Flüssigkeit abgepressten Niederschlag löst man in Wasser auf und erhält durch einen erneuerten Zusatz von Alkohol die oxalsauren Salze allein als Niederschlag, während der vorhandene Zucker in Lösung bleibt. Etwaige in dieser Zuckerlösung noch vorhandene Spuren von Oxalsäure werden durch Kalk gefällt. Die Gewinnung des Alkohols und des Zuckers geschieht auf bekanntem Wege. Nach dem Zus.-P. 39975

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 263.

wird die Auflösung von Melassen und Zuckersyrupen in Methylalkohol durch die Laugen ersetzt, welche bei dem Behandeln von Rohzucker oder von Füllmasseproducten mit hochprocentigem Methylalkohol gewonnen werden.

Ein Verfahren und Apparat zur Behandlung von Melassen mittelst überhitztem Wasserdampf wurde Zwillinger (Fr. P. 184905), ein Verfahren zur Reinigung von Melassen und Syrupen Leuchtenberger & Moiske (Fr. P. 184653) patentirt.

b) Ausscheidung, Substitution, Elution und ähnliche Verfahren.

Resultate der Melasseentzuckerung nach dem Steffen'schen Ausscheidungsverfahren[1]) in der Campagne 1886—1887 teilt Sternberg mit (D. Zuckerind. **1887**, 827). Die diesjährige Zusammenstellung umfasst die Ergebnisse von 11 Fabriken und bestätigt aufs neue, dass sich das Ausscheidungsverfahren durchaus bewährt. Nach den mitgeteilten Zahlen erhält man im Mittel aus 100 kg Melasse von 50 Proc. Zuckergehalt, 39·5 kg Kornzucker (und 12 kg Ablauf). Nimmt man die Unkosten bei Verarbeitung der eigenen Melasse sehr hoch gerechnet mit M. 1·80 pro 100 kg Melasse an, so ergeben sich die Verarbeitungskosten zur Darstellung von 100 kg Kornzucker aus Melasse (den Ablauf ausser Berechnung gelassen) zu rund M. 4·60. Die Entzuckerung der Melasse, namentlich der eigenen, in combinirter Arbeit nach dem Ausscheidungsverfahren ist nach dem Verf. unter allen Verhältnissen lebensfähig.

Den Einfluss des Ammoniaks beim Elutionsverfahren studirte Seyffert (Z. Zuckerind. **1888**, 356). Er fand, dass der Ammoniakgehalt des Alkohols den Spiritusverlust beim Destilliren bedeutend vergrössert und dass er die Reinigung des Saccharats etwas erschwert, dagegen die Löslichkeit des Zuckerkalkes nicht erhöht.

c) Osmose.

Nach Leplay (Bull. ass. chim. **1887**, 297; **1888**, 13 und 580) hat man zu unterscheiden zwischen der Endosmose Dutrochet's, welche auf dem Bestreben zweier, durch eine Membran getrennter Flüssigkeiten von verschiedener Dichte, diese auszugleichen, beruht, und zwischen Graham's Dialyse, wo Lösungen verschiedener Dichte und verschiedener chemischer Zusammensetzung beides, jedenfalls aber die letztere auszugleichen bestrebt sind. Die Osmose Durrunfant's sucht im Gegenteil das Gleichgewicht der Dichtigkeit und chemischen Zusammensetzung zwischen der Endosmose- und Exosmoseflüssigkeit zu vermeiden. Verf. hat zum Studium dieser Gesetze ein Osmometer construirt. Dasselbe besteht aus zwei durch eine Membran getrennten und einzeln entleerbaren Kammern, welche mit Steigröhren versehen sind.

Leplay fand, dass die Schnelligkeit der Osmose der Dichte der Zuckerlösungen direct proportional ist, unabhängig von der Temperatur. Mit

[1]) Techn. chem. Jahrb. **6**, S. 246; **9**, S. 283.

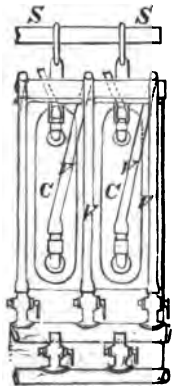
fallender Concentration sinkt sie rascher bei 80—82° als bei 18—20°. Sie ist bei Lösungen von gleicher Dichte, bei erstgenannter Temperatur etwa 4 mal grösser, als bei 18—20°.

Ueber die Ausbeutung der Mittel-, bezw. Grünsyrupe der Consumzucker und Rohzucker-Fabriken durch Osmose derselben und Wiederosmose der dabei abfallenden Osmosewässer berichtet Suchomel. (D. Zuckerind. **1887**, 577, 651, 686 und 793).

Das Verfahren zum Osmosiren von Melasse und anderen Flüssigkeiten von Middendorf (D. P. 41323) besteht darin, dass man die Melasse so lange durch die Melasse-Rahmen eines Osmose-Apparates circuliren oder hin- und zurückströmen lässt, bis sie unter Vermehrung ihres Volumens durch das eintretende Wasser einen bestimmten Grad der Reinheit erlangt hat. Man benutzt dabei entweder gewöhnliche Osmose-Apparate, welche mit einem Reservoir für die Melasse und mit einer Circulationspumpe verbunden sind, oder neue Osmose-Apparate, genannt „Osmosatoren". Diese unterscheiden sich von den bekannten Apparaten dadurch, dass sie statt der Melasse-Circulationscanäle nach aussen führende Schlitze in den Melasse-Rahmen besitzen und innerhalb dieses Melasse-Reservoirs angeordnet werden, derart, dass sie vollständig von Melasse umgeben sind, wobei durch eine Circulationspumpe oder durch Rotation des Osmose-Apparates selbst die Circulation der Melasse durch die Melasse-Rahmen unterhalten wird.

Eine Eintauch-Osmosir- oder Dialysir-Batterie beschreiben Malliar und Lamblot (D. P. 40096). In das auf 40° C. erwärmte Melassebassin wird eine an Schienen *S* aufgehängte Reihe von Drahtnetz-Cylindern C, welche mit Osmose-Pergamentpapier überspannt sind, eingehängt, durch Verbindungs-Schläuche *V* aus einer gemeinsamen Leitung mit Wasser von gleichfalls 40° C. gefüllt und etwa 12 Stunden der Ruhe überlassen. Hierauf entleert man die Cylinder, in welche ein Teil der Salze der Melasse neben wenig Zucker diffundirt ist, mittelst einer Saugleitung von dem Osmosewasser, füllt sie mit frischem Wasser, lässt wieder osmosiren u. s. f., bis die gewünschte Reinheit der Melasse erreicht ist. Die Erfinder versprechen sich, ohne analytische Beläge hierfür anzugeben, von dieser Wiederholung intermittirender Osmosen eine stärkere Entsalzung der Melasse, als durch die allgemein für Melasse gebräuchlichen continuirlich wirkenden Osmose-Apparate.

Fig. 183.



Ein Temperatur-Regulirapparat für Osmose-Apparate wurde Bedu frères und Gaucht (Fr. P. 184486) patentirt. Ueber die Gewinnung von Salpeter aus den Osmose-Abwässern wird in Dingl. (**264**, 510) berichtet. In vielen Fabriken wird das Abwasser, dessen Dichte zwischen 2—3° B. betragen mag, verloren gegeben, in anderen wird es zum Berieseln benutzt,

während es wieder in anderen im Dreikörper verdampft und bei 40° B. heiss krystallisirt und centrifugirt wird. Man erhält alsdann ein Salzgemisch von etwa folgender mittlerer Zusammensetzung: 50 Kaliumnitrat, 35 Kaliumchlorid, 2 Kaliumsulfat, 8 Zucker und organ. Nichtzucker, 5 Wasser und Unlösliches. Um diese Salzgemische richtig auszunützen, müssen sie auf den Gehalt des Rohsalpeters (d. h. auf mindestens 85 Proc. Kaliumnitrat) gebracht werden. D'Havrincourt hat zu diesem Zwecke ein Verfahren sich patentiren lassen, welches in einer allmäligen Anreicherung durch Ausdecken mit einer conc. reinen Salpeterlösung besteht.

d) Baryt-Verfahren.

Scheibler hat auf die Gefahren, welche die Melasse-Entzuckerung durch Baryt mit sich bringt, hingewiesen (Chem. Z. **1887**, 1263 und 1463), nachdem in Magdeburg-Neustadt bereits eine Versuchsfabrik (von Höndorf, Becker & Co.) nach dem Baryt-Verfahren arbeitet. Infolge der erstgenannten Veröffentlichung von Scheibler hatte ein Anonymus in der „Magdeburger-Zeitung" (mitgeteilt auch in D. Zuckerind. **1887**, 1415) verschiedene Behauptungen aufgestellt, wie dass Vergiftungsfälle von Menschen durch Barytsalze gar nicht bekannt seien, und dass die bekannten Krankheitserscheinungen der Arbeiter in der Lebaudy'schen Fabrik in Frankreich nicht dem Baryt direct zuzuschreiben seien, sondern der Arbeitsweise in jenen Fabriken. Es sei nur eine Frage der Zeit, dass das Baryt-Verfahren wegen seiner Einfachheit und Rentabilität alle übrigen Verfahren verdrängen werde. Diesen Aeusserungen gegenüber stellt Scheibler (l. c.) die Giftigkeit der Barytsalze an der Hand zahlreicher Belege aus der Litteratur fest und betont, dass die Fabrikarbeiter, welche täglich mit Barytverbindungen hantiren, den Gefahren einer chronischen Vergiftung ausgesetzt sind. Nicht anders ergeht es den Consumenten. Es unterliegt zwar keinem Zweifel, dass in Baryt-Zuckerfabriken weisse harte Zucker so hergestellt werden können, dass ihnen keine oder nur eine spectral-analytisch nachweisbare Spur Baryum innewohnt. Anders aber liegen die Verhältnisse für die Nachproducte, für die weissen gemahlenen Zucker oder für die verschiedenen hellen oder dunklen Farine, welche auf den Böden fortwährend der möglichen mechanischen Verunreinigung mit Baryt ausgesetzt sind.

9. Reinigung der Abwässer.

Ueber die Wasserreinigungsfrage sprach Sickel (D. Zuckerind. **1887**, 765).

Ueber Reinigung der Abwässer mittelst eines mit dem Oppermann'schen [1]) combinirten Verfahrens macht Sostmann eine Mitteilung (D. Zuckerind. **1887**, 1465). Das Verfahren besteht darin, dass die Abwässer aus dem Rübenhause, der Diffusion, den Futterpressen und dem Kohlenhause mit Eisenchlorür versetzt und mit Kalk geklärt und abgekühlt werden, wobei

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **7**, 237; **9**, 289.

durch rasches Absetzen des erzielten Niederschlages ein klares, geruchloses, schwach alkalisches Wasser erzielt wird. Das heisse Fallwasser wird sogleich im Fallwasserkasten mit einer verdünnten Dolomitmilch versetzt und dann über ein Gradirwerk zur Abkühlung geschickt; hierdurch wird jede sogenannte Algenbildung verhindert, so dass nachfolgend auch im Bache keine *Beggiatoa-*, *Cladotrix-* und *Crenothrix*-Culturen entstehen. Dieses Oppermann'sche Mittel (Magnesia) ist im Stande, die Entwicklung von Spaltpilzen vollständig zu inhibiren. Während früher das Gradirwerk Massen von Algen hatte, sind dieselben jetzt verschwunden, und es treten an deren Stelle die grünen Algen, welche von Prof. Cohn als Beweis eines normalen Wassers erklärt werden und in jedem gesunden Bachwasser vorkommen.

10. Untersuchungsmethoden.

Zur Bezahlung der Zuckerrüben nach Gehalt[1]) machte Tollens beachtenswerte Vorschläge (Sonderabdruck aus dem Jahrb. der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft). Die hierbei in Betracht kommenden Schwierigkeiten sind zweierlei, nämlich von seiten des Zuckerfabrikanten die technische Schwierigkeit der Probenahme, der Untersuchung und Berechnung; von seiten des Landwirtes das häufig mangelnde Verständnis für die Sache. Wird in der Fabrik die Rübe polarisirt und der Landwirt erhält ein schlechtes Rübengeld, so ist er stets unzufrieden, er mag Schuld daran sein oder nicht. Was zunächst die Probenahme betrifft, so empfiehlt Verf. 20 (mindestens aber 10) Rüben von einem Gespannwagen und 60 (mindestens aber 30) Rüben von einer Eisenbahnlowry zu nehmen. Sodann achte man möglichst auf das gegenseitige Verhältnis der grossen, mittleren und kleinen Rüben in der zu untersuchenden Partie und behalte dies Verhältnis auch für die entnommenen Rüben bei. Denn es schwankt bekanntlich der Zuckergehalt der Rüben je nach der Grösse ziemlich bedeutend, so dass, während Rüben mittlerer Grösse den besten Zuckergehalt besitzen, solche welche kleiner, und besonders solche, welche grösser sind, beträchtlich (bis 2 Proc.) Zucker weniger halten können als die Rüben mittleren Gewichtes.

Behufs der Zerkleinerung nehme man etwa viertel oder achtel Rüben, indem man von oben nach unten den Schnitt durch die Mitte der Rübe führt, oder man schneide einen keilförmigen Teil, dessen scharfe Seite mit der Mitte oder der Achse der Rübe zusammenfällt, heraus oder aber man benutze die sogenannten Segmentreiben, welche direct keilförmige Stücke in Breiform aus der Rübe herausreiben.

Zur Polarisation empfiehlt sich — da die Saftpolarisation als ungenügend eigentlich nicht in Betracht kommen darf — die Rapp-Degener'sche. Hierzu käme von rechtswegen die (allerdings sehr zeitraubende) Bestimmung des Nichtzuckers (durch Pressen des Rübenbreies in besonderer Operation und Ermittelung der Saccharometer-Grade). Da indessen die Zuckerfabrikanten in neuerer Zeit nicht mehr so viel Wert auf die Ermittelung

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 274; 9. S. 290.

des Nicht-Zuckers legen, wie früher geschehen, so kann man wol auf diese Ermittelung aus praktischen Gründen verzichten.

Bei Ermittelung der Wertzahl der Rüben auf Grund der gefundenen Zuckerprocente hat man sich zu vergegenwärtigen, dass der Wert mit abnehmendem Zuckergehalt, sowie derselbe einmal unter 11 Proc. sinkt, stark abnimmt. Tollens nimmt an, dass wenn eine 14 proc. Rübe die Wertzahl 14 hat, eine Rübe von 8 Proc. nicht mehr als 5 als Wertzahl beanspruchen kann und berechnet den Wert (w) nach der Formel:

$$w = 3{\cdot}175\,P - 0{\cdot}075\,P^2 - 15{\cdot}6.$$

wobei P Procente bedeuten.

Man erhält so folgende Werttabelle:

Zuckerprocente.	Wert.	Zuckerprocente.	Wert.	Zuckerprocente.	Wert.
8·0	5·0	9.7	8·14	11·4	10·85
8·1	5·22	9·8	8·31	11·5	10·99
8·2	5·39	9·9	8·48	11·6	11·14
8·3	5·58	10·0	8·65	11·7	11·28
8·4	5·77	10·1	8·82	11·8	11·42
8·5	5·97	10·2	8·98	11·9	11·56
8·6	6·16	10·3	9·14	12·0	11·70
8·7	6·35	10·4	9·31	12·1	11·84
8·8	6·53	10·5	9·47	12·2	11·97
8·9	6·71	10·6	9·63	12·3	12·11
9·0	6·90	10·7	9·79	12·4	12·24
9·1	7·08	10·8	9·94	12·5	12·37
9·2	7·26	10·9	10·10	12·6	12.50
9·3	7·44	11·0	10·25	12·7	12.63
9·4	7·61	11·1	10·40	12·8	12·75
9·5	7·79	11·2	10·55	12·9	12·88
9·6	7·97	11·3	10·70	13·0	13·00

Diese Wertzahl muss nun in Geld, d. h. in Pfennigen pro Ctr. Rüben ausgedrückt werden. Wir müssen also eine gewisse Anzahl Pfennige wählen, mit welcher wir unsere Wertzahl multipliciren. Verf. schlägt $6^1/_2$ Pf. vor und als Normalzuckerpreis 22 ℳ pro 50 kg 96 proc. Zucker, wobei man für jede Mark des Steigens 5 Pf. pro Wertzahl mehr, für jede Mark weiteren Fallens 5 Pf. pro Wertzahl weniger rechnen soll. Als Durchschnittspreis, welcher den Berechnungen behufs Festsetzung des Rübenpreises der Lieferanten zu Grunde zu legen ist, soll das Mittel sämtlicher Notirungen der Magdeburger Börse vom 15. October bis 1. März genommen werden. Es muss demnach der Rübenproducent, falls man keine Abschlagszahlung geben will, bis zum Schluss der Campagne auf sein Rübengeld warten.

Ferner soll nach dem Vorschlage Tollen's für die Mühe des Ein- und Ausmietens 4 Pf. pro Ctr. und für den Rückgang des Zuckergehaltes durch das Einmieten pro Woche (vom 15. October an beginnend) $^1/_{10}$ Proc. Zucker hinzugezählt werden.

Zur Bezahlung der Rüben nach Zuckergehalt spricht Loges (D. Zuckerind. 1888, 115.)

Ueber Polarisationsinstrumente sprach Landolt auf der General-

versammlung des Vereins für Rübenzuckerindustrie am 26. Mai 1887. (Z. chem. Ind. 1887, 140.) Danach hat die Einrichtung der Farben- und Halbschattenapparate mit Quarzkeilcompensation keine Veränderung erfahren, wol aber ist ein wesentlicher Fortschritt bei denjenigen Halbschatteninstrumenten geschehen, welche mit drehbarem Nicol und Kreisteilung versehen sind. Lippich in Prag hat durch Anbringung eines besonderen neuen Polarisators die Genauigkeit derselben so steigern können, dass die aus je 5 Beobachtungen abgeleiteten Drehungswinkel blos noch einen Fehler von etwa $\pm$ 0·004 Kreisgraden besitzen, was bei der Ventzke'schen Scala 0·01 Teilstrich entspricht. Diese Leistung hatten die bisherigen Halbschattenapparate von Jelett, Cornu und Laurent durchaus nicht aufzuweisen. Leider erfordert der Lippich'sche Apparat zur Beleuchtung homogenes Licht, am besten Natriumlicht, und wegen dieses Umstandes wird der Apparat wohl schwerlich in der Zuckertechnik jemals Gebrauch finden. Es sind dann in den letzten Jahren verschiedene Vorschläge zu ganz neuen Systemen gemacht worden, und zwar zunächst zu solchen, bei denen die optische Einrichtung das Entstehen von 2 schwarzen Streifen bewirkt, von denen jeder die Hälfte des Gesichtsfeldes einnimmt und die sich gegen einander verschieben, sowie so stellen lassen, dass sie zusammenfallen, d. h. dass der eine gerade die Fortsetzung des andern bildet. Diese letztere Lage ist der Beobachtungspunkt. Das Princip dieser Construction ist schon seit längerer Zeit bekannt, es wurde aber jetzt von verschiedenen Seiten aufs neue wieder aufgenommen, und zwar zunächst durch v. Fleischl in Wien. Bei dessen Apparat tritt weisses Lampenlicht, nachdem es zuerst durch einen Nicol polarisirt wurde, durch eine Spalte in eine Soleil'sche Quarzdoppelplatte, worauf die beiden Lichtbündel die Zuckerlösung, sodann ein drehbares Nicol und schliesslich ein geradsichtiges Spectroskop durchdringen. Man erblickt hier zwei nebeneinanderliegende farbige Spectra, von denen jedes einen dunklen Auslöschungsstreifen an der Stelle zeigt, wo die Polarisationsebene des zugehörigen Lichtbündels senkrecht zu derjenigen des Analysators steht. An Stelle des drehbaren Nicols kann auch ein festes angebracht und die durch Einschaltung der Zuckerlösung entstehende Verschiebung der zwei Streifen mittelst Quarzkeilcompensation aufgehoben werden. Die Beobachtung würde bei dieser Art von Instrumenten, wozu auch ein ähnlich construirter Apparat von Duboscq in Paris gehört, eine sehr angenehme sein, allein es tritt leider der Umstand auf, dass die schwarzen Streifen niemals scharfe Ränder haben, sondern an denselben stets verwaschen sind, demzufolge ist die genaue Einstellung sehr erschwert, so dass sich mit diesen Instrumenten niemals die Genauigkeit der Einstellung erreichen lässt, wie bei Farben- und Halbschatten-Saccharimetern.

Zwei neue Polarisationsinstrumente mit beschränkter Scala und für bestimmte Zwecke hat Stammer durch die Firma Schmidt & Haensch in Berlin herstellen lassen. 1. Das Rüben-Polarisationsinstrument[1]) besitzt

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 293.

eine nur bis 35° reichende Scala und dient für jede Art der Bestimmung des Zuckers in der Rübe, welche nach allem, was darüber nunmehr feststeht, an die Stelle der Rübensaft-Polarisation treten muss, und es eignet sich ganz besonders auch für die Alkoholbreipolarisation von Stammer. Man hat nur den, mittelst der Schnitzel- oder der Rübenmühle geschliffenen Brei im Verhältnis des Normalgewichts zu 100·6 ccm mit Alkohol zu vermischen, um ohne weiteres durch Filtriren die in die Polarisationsröhre zu füllende klare Lösung zu erhalten, und unmittelbar den Zuckergehalt an der Scala abzulesen. Es fallen diese Ablesungen stets zwischen 10 und 25 Grad der Scala und es hat also hierfür die so kostspielige Herstellung der langen Quarzkeile keinerlei Nutzen. 2. Das Zucker-Polarisationsinstrument. Jeder Chemiker weiss, dass namentlich solche Zucker, welche Ablesungen zwischen 98 und 100 bedingen, mehr Schwierigkeiten für die Bestimmung verursachen, als unreinere, und Jeder wird wol das Bedürfnis empfunden haben, die Zehntelprocente mit grösserer Sicherheit einzustellen und abzulesen. Bei dem neuen Stammer'schen Instrument, welches für Zucker von 80—100 Proc. bestimmt ist, sind die Gradlängen verdoppelt und zwar nicht etwa durch dünnere Quarzkeile oder durch die Verdoppelung der Concentration der Zuckerlösung, sondern durch Verdoppelung der Flüssigkeitslänge in der Röhre. Die normale Lösung des Zuckers (26·048 g zu 100 ccm) wird also anstatt in einer Röhre von 200 mm, in einer solchen von 400 polarisirt. Der Stammer'sche Apparat hat eine Teilscala, auf welcher jeder Grad genau die doppelte Ausdehnung, wie bei den gewöhnlichen Instrumenten besitzt und trägt dabei die richtige Procentanzeige. Es wird mit diesem Apparate, welcher einschliesslich Kasten und zwei Röhren von 400 mm *M.* 180 kostet, eine ausserordentlich sichere und genaue Polarisation ermöglicht. Es sei dabei nochmals darauf aufmerksam gemacht, dass die Beobachtung nicht nach der gleichen Helligkeit der beiden Hälften des Sehfeldes, sondern nach dem Durchgang des Schattenstreifens durch die Mitte geschehen soll. Es wird dann auch bei dem höchst polarisirenden Zucker keine Färbung störend auftreten. Natürlich sind geringere, dunkle Producte bei der Länge der 400 mm Röhre eher störend, doch ist das Schatteninstrument hierbei bekanntlich in viel weiteren Grenzen brauchbar, als das ältere Farbeninstrument und ausserdem sind wirksame Entfärbungsmittel in den meisten Fällen anwendbar. Endlich vergesse man nicht, dass alle Schatteninstrumente die Anwendung flacher Flammen verlangen. (Z. Zuckerind. Juniheft 1887.)

Laurent's neues Polarimeter ist ein sehr genaues und empfindliches Instrument, dessen Gebrauch nach Berechnung der nötigen Tabellen durch Kaeder an Bequemlichkeit bedeutend gewonnen hat. Dasselbe ist ein Halbschatten-Apparat, welcher eine Scala von — 200 bis + 400 Saccharimetergraden und eine Kreisteilung von — 45 bis + 90° besitzt. Als Lichtquelle dient die mit Kochsalz gefärbte Flamme eines doppelten Gasbrenners, dessen Flackern durch einen über die Lampe gestellten Blechcylinder mit Ausschnitt (der mit einer Glasplatte ausgelegt ist) vermieden wird. Das bisher für den

Apparat gebräuchliche Normalgewicht (16·2 g) ist von Kauder durch das richtigere von 16·315 g ersetzt worden. Der Apparat ist bis auf 0·05° noch absolut genau. (Oest. Z. Zuckerind. **1887,** 645).

Degener (D. Zuckerind. **1887,** 1541) macht darauf aufmerksam, dass der Nullpunkt des Polarisationsapparates sich durch Aenderung der Beleuchtungsintensität oder durch Drehung der Beleuchtungslampe verändert.

Ueber die Einstellung des Nullpunktes der Polarisationsapparate spricht auch Seyffart (D. Zuckerind. **1887,** 1568).

Polarisationsröhren aus Porcellan, welche nicht die Unannehmlichkeit des häufigen Zerspringens der gläsernen Röhren haben, empfiehlt M. Müller (Z. angew. Ch. **1888,** 251). Dieselben werden von Schmidt und Haensch in Berlin hergestellt.

Ueber polaristrobometrisch-chemische Analyse macht Landolt (Z. angew. Ch. **1888,** 110) Mitteilungen.

Vergleichende Zuckerbestimmungen in Rüben nach den verschiedenen Extractions- und Digestionsverfahren veröffentlicht Burkhard (D. Zuckerind. **1887,** 935). Aus seinen Untersuchungen geht hervor, dass man sowol mit dem Rapp-Degener'schen Digestionsverfahren, als mit dem Extractionsapparat von Sickel-Soxhlet und dem alten und neuen Scheibler'schen Apparat richtige und übereinstimmende Resultate erzielen kann. Die Soxhlet'schen Apparate haben den Uebelstand, dass sie einer steten Beaufsichtigung (also der Anstellung besonderer Chemiker bei täglichem Gebrauch in der Fabrikcontrole) bedürfen. Vor allem functioniren die Heberröhren nicht richtig, lassen vielmehr vermöge der Capillarität fortwährend Alkohol überfliessen. Dagegen genügt der Scheibler'sche Apparat nach dem Verf. allen Anforderungen.

Auch Sandmann (D. Zuckerind. **1888,** 564) erklärt das neue Scheibler'sche Extractionsverfahren als die beste Methode der Zuckerbestimmung.

Zur Untersuchung der Zuckerrüben empfiehlt auch Petermann (Bull. Ass. chim. **1887,** 214) das Ausziehen der Probe mit Alkohol. Kalter Alkohol fällt den Nichtzucker nicht vollständig aus.

Bei der Alkoholpolarisation der Rüben erhält man nach Degener (Z. Zuckerind. **1887,** 254) zuweilen erhebliche Unterschiede, je nachdem man die Rübensäfte mit Alkohol warm oder kalt klärt, und empfiehlt Verf., die alkoholischen Flüssigkeiten vor der Polarisation rasch zum Sieden zu erwärmen, wieder abzukühlen, nun erst mit Bleiessig zu versetzen und zur Marke aufzufüllen. Man versäume nie, bei Syrupen oder sonst sehr unreinen Producten auch die mit Alkohol geklärten Lösungen mit Fehling'scher oder Soldaini'scher Lösung zu prüfen, da es öfters vorkommen kann, dass scheinbar bis ca. 0·3 Proc. Invertzucker enthaltende Syrupe nach der Alkoholklärung völlig invertzuckerfrei sich erweisen, weil offenbar hier Dextrin- oder Pectinähnliche, durch Alkohol fällbare Stoffe vorliegen.

Einen Extractionsapparat für Rübenuntersuchung beschreibt Konther (D. Zuckerind. **1887,** 1252).

Die Zuckerbestimmung in der Rübe durch wässerige Extraction empfiehlt Pellet (Sucrerie belge **1887**, 97, 125, 152 und 178; **1888**, 323, 345 und 367). Dieses Verfahren ist nach der Chem. Z. (Rep. **1888**, 6) folgendes: Man erzeugt mittelst Pellet's konischer Reibe einen gleichmässigen Brei, bringt davon 52·1 g in einen Ballon, der 2 Marken bei 200 und 210 cbcm trägt, und auf dieser Strecke in halbe cbcm eingeteilt ist, füllt mit Wasser bis 175 cbcm, setzt 5 cbcm Bleiessig (spec. Gew. 1·24) zu, mischt bestens, füllt mit Wasser bis 200 cbcm, schliesst mit einem Stöpsel, der ein 500 mm langes Glasrohr von 5—6 mm Durchmesser enthält (um Verdunstung zu vermeiden), erhitzt in einem grösseren, 10—12 solche Kolben fassenden Wasserbade mit constantem Niveau 15—20, höchstens 30 Minuten auf 80—85°, kühlt ab, füllt (des Volumens des Rübenmarkes wegen) bis 201·5 cbcm, woselbst sich gleichfalls eine Marke befindet, und zwar ohne Rücksicht auf überstehenden Schaum, filtrirt, setzt einige Tropfen Eisessig zu (wegen der Rotationsänderung des Asparagins u. dergl., in Gegenwart von Bleiacetat), polarisirt im 400 mm-Rohre und halbirt die gefundene Zahl; das Resultat giebt direct den Zuckergehalt der Rübe an. Nach Pellet ist es einerlei, ob man den Bleiessig vor oder nach der Digestion zugiebt, auch verursacht die Nichtbeachtung des Schaumes beim Einstellen des Niveaus, sowie die Vernachlässigung des Volumens des Bleiessigniederschlages keinen bemerkenswerten Fehler.

Battut (Sucr. ind. **1888**, 522) constatirt, dass Pellet's wässerige Digestion nur ca. 0·1 Proc. mehr Zucker als die alkoholische Extraction ergiebt. Er empfiehlt aber, da die Natur der Rüben fortwährend wechselt, die alkoholische Extraction zur regelmässigen Controle der wässerigen Digestion beizubehalten.

Eine Bestimmung des Zuckergehaltes der Rüben (ebenfalls durch wässerige Digestion) teilt Herles mit (Z. Zuckerind, **11**, 531).

Einen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Saturationsgasen hat Netopil erfunden (Z. Zuckerind. B. **11**).

Eine Methode der Bestimmung von Zucker im Scheideschlamm und Saccharaten mit Anwendung von doppeltkohlensaurer Magnesia beschreiben Kontber und Pott (D. Zuckerind. **1887**, 940). Letztere wird hergestellt, indem man 50 g gebrannte Magnesia mit 4 l Wasser übergiesst und nun so lange Kohlensäure einleitet, als sich Magnesia löst. Die Lösung muss natürlich in gut verschlossener Flasche aufbewahrt werden. Der Gehalt derselben wird durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure bestimmt. Von dem gröblich zerkleinerten Schlamm werden 26·048 g in einer tarirten Porcellanschale abgewogen. Man fügt nun einen Teil der Lösung von doppeltkohlensaurer Magnesia hinzu, reibt damit an und spült in den 200 cc-Kolben durch einen Trichter mit weitem Halse, nun zerreibt man die zurückgebliebenen Stückchen in der Schale mit dem Rest der berechneten Menge Lösung und spült die Schale vermittelst der Spritzflasche in den Trichter aus. Ebenso reinigt man den Trichter. Bei sehr schlecht zu klärender

Flüssigkeit fügt man nun einige Tropfen Bleiessig hinzu und füllt bis zur Marke mit Wasser auf; dann setzt man noch soviel Wasser hinzu als das Volumen des in dem abgewogenen Schlamm enthaltenen trockenen Schlammes beträgt, schüttelt kräftig um, filtrirt, polarisirt, verdoppelt, im Fall man 26·048 abgewogen hat, die abgelesenen Grade und hat so direct den Procentgehalt des Schlammes an Zucker.

Zur Analyse der Kalksaccharate benutzt Rytel (Przegl. techn. **1887**, 289 durch Chem. Z. Rep.) Chlorammonium, welches ebensowenig wie Ammoniak die Polarisation beeinflusst.

Nach Weisberg (Sucrerie belge **1887**, 162) vermindert Bleiessig (spec. Gew. 1·2) bei einem Zusatz von 1 bis höchstens 2 cbcm (wie es in der Praxis üblich ist), die Drehung des Zuckers in alkoholischer (nicht aber in wässeriger) Lösung erheblich; Pellet (ebenda **1888**, 229) bestreitet dies. Die Differenzen bei der Untersuchung von wässrigen und alkoholischen Lösungen rühren vielmehr daher, dass zwar aller Nichtzucker in beiden Fällen durch Bleiessig fällbar ist, jedoch durch verschiedene Mengen und zwar in alkoholischer Lösung durch eine bedeutend geringere. Es ist also der Einfluss überschüssigen Bleiessigs, welcher die Differenzen verursacht. — Weisberg (Sucrerie belge **1888**, 407) beharrt auf seiner Ansicht, nachdem er seine Versuche nochmals wiederholt hat.

Die Klärung opalisirender Zuckerlösungen vor der Polarisation nimmt Rytel mit gewöhnlicher Kreide vor (Przegl. techn. **1887**, 49).

Bei der Aschenbestimmung von Zucker mittelst Schwefelsäure giebt Danysz (D. Zuckerind. **1888**, 38) zu dem bereits mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzten Zucker etwa 1 cbcm Aether. Nach 1—2 Minuten zündet man den Aether an, während die Masse ohne besondere Blähung gleichmässig verkohlt und darauf in der üblichen Platinmuffel in einer wesentlich kürzeren Zeit zu Asche verbrennt.

Zur Untersuchung des Rohzuckers auf schweflige Säure bringt Davidsen (D. Zuckerind. **1887**, 939) 1—1·5 g des zu untersuchenden Zuckers in ein Reagensglas und übergiesst ihn mit 1·5—2 cbcm kalter, sehr verdünnter Stärkelösung. Ist der Zucker grösstenteils gelöst, so giesst man einige Tropfen einer schwachen Jodsäurelösung hinzu. Auf Grund des grösseren spec. Gew. der Zuckerlösung kann man die Jodsäurelösung, indem man sie vorsichtig an der Seite des schräg gehaltenen Reagensglases herabfliessen lässt, darüberschichten, ohne dass eine Mischung der beiden Lösungen eintritt. Es zeigt sich dann, wenn der Zucker auch nur Spuren von schwefliger oder unterschwefliger Säure enthält, ein blauer Ring an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten, entweder sofort oder nach Verlauf einiger Zeit.

Zur Prüfung des Rübenzuckers auf seine Reinheit benutzt A. Ihl eine Lösung von kohlensaurem Natron, welche zugefügte Methylenblaulösung beim Kochen gar nicht entfärbt, während die geringste Menge Invertzucker, Traubenzucker, Dextrin etc. beim Kochen reducirend, d. i. entfärbend auf Methylenblau einwirken.

Die Bestimmung reducirend wirkender Zucker von Geduldt (Monit. scient. 1888, 62) beruht auf der Reduction von ammoniakalischer Silberchloridlösung durch ammoniakalisches Kupferoxydul, welch letzteres durch die reducirende Wirkung des Zuckers gebildet wurde, nach der Gleichung: $2(AgCl) + Cu^2O = Ag^2 + CuO + CuCl^2$.
Das gebildete Kupferchlorid wird mit Silbernitrat-Lösung titrirt unter Benutzung einer polirten Kupferplatte als Indicator, auf welcher eine Spur überschüssigen Silbernitrats einen blaugrauen Fleck hervorruft. Die Methode erfordert neben der Kupfersulfat- und der Seignettesalzlösung eine Lösung von Ammoniumsulfat, eine solche von ammoniakalischem Silberchlorid, reine Schwefelsäure und eine Silbernitratlösung.

Ueber die Untersuchung der Melasse nach der Inversionsmethode bringt Herzfeld (D. Zuckerind. 1888, 69) eine ausführliche Abhandlung.

Zur Untersuchung von Rohrzucker neben optisch activen Körpern durch Polarisation vor und nach der Inversion unter Anwendung der Clerget'schen Formel. Von W. Gantenberg. (Chem. Z. 1887, 953). Bemerkungen zu dieser Abhandlung macht Burkhard (Chem. Z. 1887, 1042).

Die Untersuchung von Producten der Rohrzuckerfabrikation vermittelst der Inversionsmethode. Von Creydt. (D. Zuckerind. 1888, 582).

Nach Parcus (Chem. Z. 1888, 741) kann man Rohrzucker mit 100 cbcm Soldaini'scher Lösung 15 Minuten kochen, ohne eine Spur einer Ausscheidung zu erhalten, wenn nicht mehr als 5 g Rohrzucker einwirken. Kocht man dagegen 100 cbcm der Lösung mit 10 g Rohrzucker ebenso lange, so ist Reduction nachweisbar. Die Zersetzbarkeit des Rohrzuckers ist somit nicht allein von der Kochdauer, sondern, und zwar in höherem Maasse, von der Menge des angewandten Rohrzuckers abhängig. Dies ergiebt sich insbesondere noch aus der verhältnismässig starken Reduction, welche man erhält, sobald man 5 g Rohrzucker mit nur 10 cbcm Soldaini'scher Lösung 5 Minuten kocht. Das Verhältnis, in welchem eine Gewichtsmenge Rohrzucker zu einem Volum Soldaini'scher Lösung stehen muss, um bei 10 Minuten langem Kochen Reduction auszuschliessen, ist 1 : 8, bei Gebrauch von 50 cbcm Lösung und 5 g Rohrzucker wird also bei 5 Minuten langem Kochen Reduction nicht eintreten. Man bringt nun 5 g des zu untersuchenden Zuckers (oder Zuckerlösung, welche 5 g der zu analysirenden Substanz enthält) in ein Kölbchen, setzt 50 cbcm Soldaini'sche Lösung hinzu, erwärmt vorsichtig bis zur vollständigen Lösung des Zuckers, erhitzt zum Kochen und erhält 5 Minuten darin. Entsteht eine Ausscheidung von Kupferoxydul, so ist die Anwesenheit von Invertzucker erwiesen.

Ueber die quantitative Bestimmung der Raffinose im Rübenzucker macht Creydt (Z. Zuckerind. 1887, 153) Mitteilungen.

11. Allgemeines über Chemie der Rüben und des Rübenzuckers.

Berichte über die wichtigsten neuen Arbeiten aus dem Gebiete der reinen Zuckerchemie veröffentlicht v. Lippmann. (D. Zuckerind. **1887,** 1089, 1121; **1888, 241**). Aus der fetthaltigen Schicht, welche sich bei der Schaumgärung der Nachproducte auf der Oberfläche der Syrupe ausscheidet, isolirte v. Lippmann ein Cholesterin, dessen Identität mit Phytosterin festgestellt wurde. (D. Zuckerind. **1887,** 1537).

Eine rechtsdrehende Substanz des Rübensaftes, welche in der Campagne 1886/1887 vielfach in Belgien beobachtet wurde, erkannte Weisberg als Dextran. (Sucrerie belge **1887,** 84).

Ueber das Pectin der Zuckerrübe berichtet Chevron. Im ausgepressten Rübensaft sind keine Pectinstoffe nachzuweisen. Bei längerer Digestion von Rüben-Brei oder -Reibsel mit warmem Wasser geht dagegen Pectin und Parapectin in Lösung, welche beide Substanzen Verf. für identisch mit den von Frémy beschriebenen Körpern hält. Das Pectin fand Verf. — im Gegensatze zu Frémy's Angaben — stark rechtsdrehend (dreimal stärker als Rohrzucker) (Sucrerie belge **1888,** 290).

In Bezug auf die Krystallisation des Zuckers nimmt Wulff (D. Zuckerind. **1887,** 917; **1888,** 226) an, dass sich der Rohrzucker in allen seinen Lösungen als amorphe Modification befindet, wofür die Erscheinungen beim Lösen, Einkochen u. s. w. sprechen. Aus raffinosehaltigen Zuckerlösungen schiessen teils nadlige, teils keilförmige Krystalle an, von denen erstere einheitlich sind, letztere aber die Raffinose am runden und leichter löslichen Ende einlagern. — Aus glykosehaltigen Zuckerlösungen erhält man, falls diese viel Glykose enthalten, deutlich tafelförmige, an beiden Polen gleichmässig ausgebildete Krystalle; falls sie wenig Glykose enthalten, Krystalle von normaler Gestalt, die jedoch einen unregelmässig (flächenarm) entwickelten Pol besitzen. Der Nichtzucker übt stets zweierlei Einfluss auf die Krystallisationsfähigkeit des Zuckers aus: einen chemischen (durch Verbindung), und einen physikalisch hemmenden, welcher von Massenverhältnissen, Löslichkeiten, Concentrationen, Temperaturen, Bildung von Doppelsalzen u. dergl. in sehr wechselnder Abhängigkeit steht. So drückt die schwerer erstarrende Raffinose den Krystallisationspunkt des Rohrzuckers herab.

Den Octacetyläther des Rohrzuckers stellten Herzfeld und Niedschlag dar (Z. Zuckerind. **1887,** 422).

Synthetische Versuche in der Zuckergruppe stellten E. Fischer und Tafel an (Ber. **1887,** 2566 und 3384; **1888,** 988). Durch Zersetzung des Acroleïnbromids mit Barytwasser erhielten die Verfasser zwei Zuckerarten $C^6H^{12}O^6$, welche sie mittelst Phenylhydrazin in Form ihrer Osazone isolirten und α- und β-Acrose benannten. Die α-Verbindung ist dem Phenylglucosazon (dem Derivat der Dextrose und Lävulose) zum Verwechseln

ähnlich und unterscheidet sich von demselben nur durch optische Inactivität. Mit der Isolirung der Osazone ist die künstliche Entstehung der Zuckerarten aus dem Acroleïnbromid erwiesen. Umgekehrt gelang es den Verff. durch Reduction des Phenylglucosazons mit Zinkstaub und Essigsäure eine Base $C^6H^{13}NO^5$, Isoglucosamin, zu erhalten, die bei Einwirkung von salpetriger Säure allen Stickstoff verliert und glatt in Lävulose übergeht:

$$C^6H^{13}NO^5 + HNO^2 = C^6H^{12}O^6 + N^2 + H^2O$$

Hierdurch ist also die Rückverwandlung des Osazons in Zucker und ein leicht verständlicher Uebergang von Dextrose zu Lävulose dargethan.

Ueber Verbindungen von Zuckerarten mit Aldehyden und Acetonen berichtet Schiff. (Ann. **1888**, 19).

Die Einwirkung aromatischer Amine auf Zuckerarten studirten Griess und Harrow (Ber. **1887** 2205).

Baumann verteidigt in seiner Inaugural-Dissertation („über die Einwirkung von Aminen auf die Aethylendibenzoyl-o-carbonsäure") den Satz, dass die Zuckerarten nicht als Aldehyde angesehen werden können.

Brenzcatechin im Rübenrohzucker wies v. Lippmann nach (D. Zuckerind. **1887**, 1602). Ueber das Verhalten von Brenzkatechin gegen Fehling'sche Lösung bei Gegenwart von Zucker teilt Wohl seine Beobachtungen mit (D. Zuckerind. **1888**, 37.).

Zucker als Aufbewahrungsmittel des Fleisches wird in der „Deutschen Zuckerindustrie" (**1887**, 1209) empfohlen. Das Einsalzen des Fleisches hat den Nachteil, dass ihm dadurch ein Teil des Nährgehaltes in der Salzlösung entzogen wird und es auch an Schmackhaftigkeit bedeutend verliert. Fleisch dagegen, das mit pulverisirtem Zucker eingerieben wurde, verliert nicht an Geschmack und kaum an Nährwert.

Ueber die Gewinnung von Raffinose aus Rohzucker und Rohzuckersyrupen berichtet Burkhard (N. Z. Rübenz. **1888**, 16.)

Die Bestimmung des Moleculargewichtes der Raffinose mittelst der „plasmolytischen Methode" nahm de Vries vor (C. r. **1888**, 751). Mit Hilfe der Gesetze der isotonischen Verhältniszahlen, welche vom Verf. früher (C. r. **97**, 1083) mitgeteilt wurden, soll man die Moleculargewichte aller Stoffe bestimmen können, deren wässerige Lösungen in Pflanzenzellen die Erscheinung der Plasmolyse hervorrufen. Man hat nur die isotonischen Concentrationen oder die gleiche osmotische Kraft des in Frage stehenden Stoffes und eines andern der gleichen Gruppe zu ermitteln, dessen Molecul argewicht bekannt ist. Die Lösungen enthalten dann im Liter annähernd die gleiche Anzahl Molecüle. Die Raffinose wurde mit Rohrzucker verglichen und der Beginn der Plasmolyse in den violetten Zellen der Blätter von Tradescantia discolor als Indicator gewählt. 4 Versuche wurden ausgeführt, nach welchen eine Lösung, welche 5·957 für 100 krystallisirte Raffinose enthält, isotonisch einer 0·1 Mol. in Rohrzucker enthaltenen Lösung ist Das Molecul argewicht der Raffinose ist demnach sehr nahe der Zahl 595·7. Es sind die 3 folgenden Formeln für Raffinose aufgestellt:

	Krystallwasser f. 100	Mol. Gew.	
$C^{12}H^{20}O^{11} + 3H^2O$	13·64	396	Berthelot, Ritthausen
$C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$	15·15	594	Loiseau, Scheibler
$C^{36}H^{64}O^{32} + 10H^2O$	15·15	1188	Tollens, Rischbiet,

Nach de Vries Untersuchung würde die von Loiseau aufgestellte und von Scheibler bestätigte Formel für Raffinose: $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$ die richtige sein.

Bleiverbindungen zur Abscheidung von Raffinose und anderen Nichtzuckerstoffen aus Zuckerlösungen wollen Pfeifer & Langen in Köln (D. P. 40942; N. Z. Rübenz. **1887,** 131) zur Anwendung bringen.

Anhang: I. Rohrzucker aus anderen Pflanzen.

A. Aus Zuckerrohr. Versuche mit Zuckerrohr wurden in Nordamerika (in Fort Scott) unter Leitung des Staatschemikers Wiley angestellt. Dieselben bezogen sich zumeist auf die Diffusion und Saturation. Die Diffusion gelang bei einer Temperatur des Wassers von 90° C. in befriedigender Weise, obgleich das Versuchsmaterial ein recht schlechtes war. Für die beim Diffusionsverfahren abfallende Bagasse ergeben sich drei Verwendungsarten: als Brennmaterial (wie bisher), als Dünger und zur Papierfabrikation. (D. Zuckerind. **1887,** 1030.)

Rationelles Trocknen der feuchten Bagasse hat Sodal (J. fabr. sucre **1887,** 25) eingeführt. Die Bagasse wird den Verbrennungsgasen der Dampfkessel ausgesetzt, so dass erst das völlig trockene Rohr zur Verbrennung auf den Rosten gelangt. Fabriken auf Cuba und in Louisiana haben diese Art des Trocknens eingeführt.

Das Zuckerrohr von West-Java enthält nach Winter (D. Zuckerind. **1887,** 737) 16—18 Proc. Zucker im Rohr, 10—12 Proc. Holzfaser und 88—90 Proc. Saft mit 18—21 Proc. Zucker im Saft. Der Zuckergehalt ist in den verschiedenen Höhen des Rohres sehr verschieden.

B. Sorghum-Zucker. Gleichzeitig mit den oben erwähnten Versuchen mit der Diffussion des Zuckerrohres fanden zu Fort Scott analoge Experimente mit Sorghum statt. Diese Schnitzel enthielten neben 5 bis 11 Proc. Zucker 1—8 Proc. Invertzucker, der sich in den Säften noch vermehrte, der Dicksaft enthielt 5—19 Proc. und die Füllmasse 40—50 Proc. Invertzucker. Um die rapide Zunahme des Invertzuckers zu verhindern, wurden eine ganze Anzahl Experimente angestellt. So wurde im Diffuseur direct Kalk zugegeben, doch verhinderte dieser Zusatz die Diffusion des Zuckers, Kalkwasser erwies sich als zu schwach wirkend, doppeltschwefligsaurer Kalk nutzte ebensowenig, den besten Erfolg erzielte man noch auf Swenson's Vorschlag durch Zusatz von frisch gefülltem kohlensauren Kalk, der direct in den Diffuseur gebracht wurde. Der dadurch erzielte annähernd neutrale Saft zeigte beim Eindampfen keine oder geringe weitere Inversion.

2. Sonstige Zuckerarten.

a) **Invertzucker.** Ueber die Fabrikation, sowie über einige Eigenschaften des Invertzuckers berichtet Herzfeld (D. Zuckerind. **1887**, 1345). Der eigentümlich angenehme Geschmack, den der Zucker nach der Inversion annimmt, und welcher zumeist als Honiggeschmack bezeichnet wird, ist zum Teil darauf zurückzuführen, dass die betreffenden Verbindungen, die im Rohzucker den üblen Geschmack hervorrufen, in schwach saurer Lösung nicht so unangenehm auf die Zunge wirken, als in schwach alkalischer. Der schwach saure Invertzucker ist deshalb im allgemeinen wolschmeckender als der zur Darstellung verwandte Rohzucker. Sehr geeignet erscheint der Invertzucker zum Conserviren von Früchten seines Wolgeschmacks wegen, und weil er dem Publicum in Form eines handlichen Syrups geboten wird. Invertzucker wird von Hefe auch bei der Nachgährung der Weine leicht und glatt vergohren, während bei Rübenzuckerzusatz leicht schädliche Gärungen eintreten. Was die Fabrikation des Invertzuckers betrifft, so ist hier namentlich das Patent Follenius (No. 35487) zu erwähnen, welches die Beobachtung v. Lippmann's benutzt, dass Kohlensäure unter dem Druck den Rohrzucker rasch invertirt. Dieses Verfahren ist in der Zuckerfabrik Maingau in Hattersheim thatsächlich eingeführt. Der dort durch Zerstäuben von Zuckerlösung mittelst und in Kohlensäure gewonnene Invertzucker ist ein dicker, farbloser, sehr süsser Syrup. Alle anderen Säuren, die man zur Inversion anwenden könnte, sind deshalb gegenüber der Kohlensäure nicht concurrenzfähig, weil ihre Entfernung aus dem fertigen Invertzucker zu teuer zu stehen kommt. Nicht unmöglich erscheint es dagegen, dass die scheflige Säure, die bis jetzt noch niemals in wissenschaftlichen oder praktischen Versuchen zur Herstellung von Invertzucker gebraucht wurde, deren stark invertirende Wirkung aber durch die Untersuchungen von Bodenbender und Brandes bekannt ist, statt der Kohlensäure angewendet werden könnte.

Ueber eine von ihm entdeckte „rechtsdrehende Modification des Invertzuckers" macht Degener (D. Zuckerind. **1888**, 28) Mittheilung.

Winter (Z. Zuckerind. **1887**, 796) gelang es, die Lävulose im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid bei 50° bis zu constantem Gewicht zu trocknen. Alle Analysen des Verf. bestätigen die Formel $C_6H_{12}O_6$. Ein Gemisch gleicher Teile Glycose Lävulose zeigt nicht die optischen Eigenschaften des Invertzuckers. Um diese zu, erhalten müsste man 4 Tle. Lävulose und 3 Tle. Glycosehydrat vermischen. Fr. Böckmann.

Statistik.

1. Ein- und Ausfuhr von Zucker im Deutschen Reich in metr. Centnern.

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Zucker	44 109	6 194 619	32 931	5 683 962

2. Einnahme von Zucker im Deutschen Zollgebiete für das Campagnejahr 1886/87 (a) sowie 1885/86 (b).

Menge der versteuerten Rüben	Bruttoertrag der Rübensteuer	Bruttoertrag der Eingangszölle				Gesamt-Bruttoertrag der Steuer und des Zolls (Sp. 2 u. 6)	Rückvergütungen für ausgeführten Zucker[1])	Nettoertrag der Steuer und des Zolls	
		von raffiniertem Zucker	von Rohzucker u. Farin	von Syrup	zusammen			überhaupt (Sp. 7 minus 8)	auf den Kopf
1000 kg	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	ℳ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a) 8 306 671	141 213·4	421·2	393·6	417·0	1 231·8	142 445·2	114 181·6	28 263·6	0·60
b) 7 070 317	113 125·1	369·0	628·9	436·8	1 434·7	114 559·8	90 067·6	24 492·2	0.53

3. Zuckerverbrauch im deutschen Zollgebiete für das Campagnejahr 1886/87.

Campagnejahr	Production von Rohzucker[2])	Einfuhr von Zucker auf Rohzucker reducirt[3]) u. [3])	Zusammen Spalte 2 und 3	Ausfuhr von Zucker auf Rohzucker reducirt[2]) u. [3])	Berechneter Verbrauch v. Zucker auf Rohzucker reducirt[4])	
					überhaupt (Sp. 4 minus 5)	auf den Kopf
	Tonnen					kg
1	2	3	4	5	6	7
1886/87	985 628	4 678	990 306	661 128	329 178	7·0
16jähriger Durchschnitt	543 875	14 339	558 214	253 272	304 942	7·0

[1]) In Spalte 8 sind die wirklich bezahlten, nicht etwa die den ausgeführten Mengen entsprechenden Vergütungsbeträge verzeichnet.

[2]) Die Production von Melasse ist unberücksichtigt geblieben, da anzunehmen ist, dass dieselbe nur in verhältnismässig geringen Mengen zum Consum als Zuckeräquivalent gelangt; auch die Ausfuhr von Melasse und Syrup ist (in Spalte 5) nicht in Anrechnung gebracht, weil die entsprechenden Mengen mit geringen Ausnahmen inländische Erzeugnisse sind, deren Production bei obiger Berechnung ausser Betracht blieb. Dagegen musste die Einfuhr von Syrup und (verzollter) Rohrzuckermelasse (in Spalte 2) berücksichtigt werden, weil diese Producte vorwiegend als Ersatz für Zucker zum unmittelbaren Genusse verwendet werden.

[3]) Bei Reduction der Zuckerfabrikate auf Rohzucker sind folgende Verhältniszahlen angewandt: 100 kg Rohzucker = 100 kg Rübenzucker = 90 kg Raffinade, Kandis und anderer harter Zucker = 182 kg Syrup.

[4]) Für 1886/87 liegen erstmals Nachweise vor über die Production und den Einwurf an Consumzucker, ferner über die Bestände an Zucker (Roh- sowie Consumzucker) in den Zuckerfabriken und amtlichen Niederlagen (sogenannte Bestände in erster Hand) am Anfang und Schluss des Campagnejahres. Werden von der Production die aus den letztgenannten Nachweisen sich ergebenden Mehrbestände am Schluss des Jahres, der Einwurf und der Ueberschuss der Ausfuhr über die Einfuhr abgezogen, so verbleibt eine Consumzuckermenge von 361 475 t (7·7 kg auf den Kopf der Bevölkerung), welche 1886/87 zum Verbrauch verfügbar wurde. Bei Vergleichung dieser Berechnung mit den obigen st zu beachten, dass bei letzteren die Ergebnisse der Melasse-Entzuckerung nur unvollständig berücksichtigt werden konnten und dass speciell 1886/87 die Rohzuckerbestände am Anfang des Jahres diejenigen am Jahresschluss (beide sind oben nicht in Rechnung gezogen) weit übertrafen.

4. Menge der in den Zuckerfabriken des deutschen Zollgebiets im Campagnejahr 1886/87 verarbeiteten Rüben und des daraus gewonnenen Rohzuckers aller Producte.

Zoll- und Steuer-Directivbezirke	Zahl der Fabriken, welche Rüben verarbeitet haben	Menge der verarbeiteten Rüben Tonnen	Darunter (Sp. 3) von den Fabriken selbst gewonnen Tonnen	Diese Mengen (Sp. 4) wurden geerntet auf Hektar	Also auf 1 Hektar Rüben 100 kg	Menge der gewonnenen Rohzucker aller Producte [1] [2] Tonn.	Menge der gewonnenen Melasse Tonn.	Aus 100 kg versteuerter Rüben wurden gewonnen: Rohzucker kg	Zur Darstellung von 1 kg Rohzucker waren an Rüben erforderlich: kg
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Dir.-Bez. Ost- u. Westpreussen	22	504 166	1 227	39	315	59 882	12 803	11·88	8·42
„ Brandenburg	13	156 375	58 079	2 176	267	18 804	4 520	12·02	8·32
„ Pommern	8	151 635	35 391	1 307	271	17 819	3 704	11·75	8·51
„ Posen	16	478 032	34 020	1 237	275	59 413	11 845	12·43	8·05
„ Schlesien	58	1 107 688	208 270	7 401	281	126 359	28 276	11·41	8·77
„ Sachsen und schwarzburg. Unterherrsch.	127	2 721 895	2 034 667	66 686	305	329 245	72 905	12·10	8·27
„ Schleswig-Holstein	5	61 881	50 214	1 835	274	6 752	1 517	10·91	4·16
„ Hannover	44	834 314	678 197	22 540	301	98 177	23 189	11·77	8·50
„ Westfalen	5	118 672	35 702	1 284	278	12 647	3 009	10·66	9·38
„ Hessen-Nassau	4	91 023	63 271	2 332	271	9 434	3 071	10·36	9·65
„ Rheinland	11	346 658	10 405	328	317	43 662	8 678	12·60	7·94
Zusammen Preussen	313	6 572 339	3 209 443	107 165	299	782 194	173 517	11·90	8·40
Bayern	3	39 344	9 219	321	287	4 228	1 154	10·74	9·31
Sachsen	3	75 672	56 556	2 198	257	8 408	1 742	11·11	9·00
Württemberg	5	69 754	27 315	910	300	7 420	2 388	10·64	9·40
Baden und Hessen	4	96 919	47 764	1 677	285	9 980	3 029	10 30	9·71
Mecklenburg	5	147 840	106 125	3 956	268	17 691	2 983	11·97	8·36
Thüringen mit Allstedt und Oldisleben	6	133 353	73 590	2 743	268	16 316	3 185	12·24	8·17
Braunschweig	32	639 387	559 797	17 153	326	75 378	13 947	11·79	8·48
Anhalt	30	532 063	346 275	11 659	297	64 013	13 942	12·03	8·31
Zusammen Deutsch. Reich	401	8 306 671	4 436 084	147 782	300	985 628	215 887	11·87	8·43

XXVII. Stärke und Stärkezucker.

A. Stärke.

Ueber **Rohmaterial** siehe Spiritus.

I. Apparate und Methoden der Stärkefabrikation.

Uhland in Leipzig giebt den eisernen Rührbottichen vor den gemauerten und cementirten einerseits und den Holzbottichen andererseits den Vorzug. Die Befürchtung, dass der Rost eine nachteilige Wirkung auf die Stärke ausübe, ist unbegründet, da eiserne Bottiche, die stets im Gebrauch sind,

[1]) Einschliesslich der bei der Entzuckerung der Melasse gewonnenen Zuckermengen, soweit die Melasseentzuckerung nicht in Betrieben vorgenommen ist, welche keine Rüben verarbeiten.

[2]) Der direct gewonnene Saftmelis ist nach dem Verhältnis von 100 : 125 auf Rohzucker reducirt.

keinen ablösbaren Rost ansetzen; es bildet sich vielmehr eine feste Oxydationsschicht, welche sogar gegen das Abblättern eine gewisse Sicherheit bietet. Passende Imprägnirung der Bottiche bietet einen sicheren Schutz gegen jegliche Rostbildung. (Z. f. Spir. 1887, 213.)

Als Centrifugentuch für Kartoffelstärke eignet sich der gewöhnliche Parchent besser als das meist verwandte geköperte. Es verstopft sich weniger leicht und ist viel billiger. (Z. f. Spiritusind. 1887, 50).

Fig. 184.

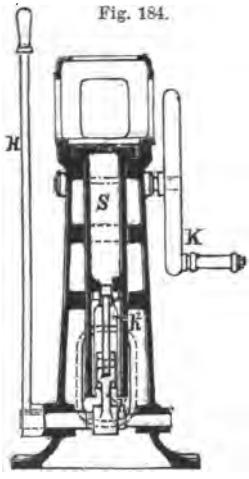
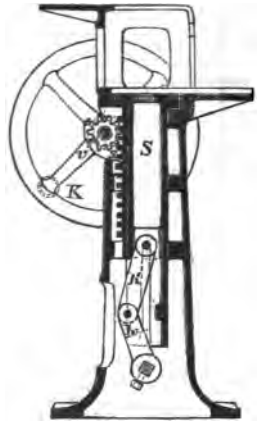


Fig. 185.



Bei der Ausstossvorrichtung für Stärkeblöcke von Uhland in Leipzig wird der Ausstossstempel S durch den Handhebel H und die Kniehebel hh^1 zunächst etwas angehoben, wodurch der fertige Stärkeblock an den Seitenflächen der Entwässerungsform gelöst wird. Hierauf wird das weitere Ausheben mit Hilfe der Kurbel K und des Zahnradmechanismus vs bewirkt. Auf diese Weise soll eine Beschädigung der Blöcke, z. B. das Abbrechen der Kanten vermieden werden. (D. P. 40922.)

Schuhmann in Düttlenheim bei Strassburg i. E. stellt ein als Ersatz für arabisches Gummi dienendes Dextrin (D. P. 41931) folgendermaassen her: 100 Tle. Stärkemehl werden mit 500 Tln. Wasser und $^1/_2$ Tl. Schwefel- oder Salpetersäure in einem Autoclaven unter 2 bis 3 Atm. Druck so lange gekocht, bis die kleisterartige Masse beginnt dünnflüssig zu werden, worauf die Operation sofort unterbrochen und die noch vorhandene Säure abgestumpft wird. Die Masse wird nun unter einem Druck von 3 bis 5 Atm. von neuem gekocht, was eine Ueberführung des noch in der Masse enthaltenen freien Stärkemehls in Gommeline zur Folge hat. Das so erhaltene Product, welches aus Dextrin und Gommeline, Spuren von Glycose, sowie aus Cellulose und den von der Abstumpfung herrührenden Salzen besteht, wird zuerst in dem Taylor-Apparat von der Cellulose und den Salzen befreit und dann über Knochenkohle filtrirt. Das Filtrat wird teilweise im Vacuum und teilweise in offenen Apparaten auf 40° B. eingedampft und entweder in dieser Form auf den Markt gebracht oder aber in einem mit Dampf geheizten Doppelkessel unter Umrühren zur Trockne eingedampft, dann abgekühlt und die resultirende glasharte Masse zerkleinert. Das so gewonnene zuckerfreie Dextrin ist wasserhell, glashart und nicht hygroskopisch.

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Stärke veröffentlicht A. v. Asboth. Nach ihm sind alle Methoden der Stärkebestimmung, die auf Inversion gegründet sind, unbefriedigend. Er gründet eine Methode auf die zuerst von Zulkowsky beobachtete Reaction, nach der Stärkelösungen mit Barythydrat in Alkohol oder überschüssiger Barytlauge unlösliche Niederschläge geben. Er bestimmte die Formel der rein dargestellten Barytstärke als $C^{24}H^{40}O^{20}BaO$. Der Gang der Methode ist folgender: 3 g der zu untersuchenden stärkehaltigen Substanz werden in einem Mörser mit kaltem Wasser angerieben, in einen 250 cbcm Kolben gespült und darin ½ Stunde im Wasser erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man 50 cbcm titrirte Barytlauge zu und schüttelt gut durch. Dann füllt man bis zur Marke mit Alkohol auf, pipetirt 50 cbcm ab und titrirt mit $^1/_{10}$ N. Salzsäure unter Anwendung von Phenolphtalein. Die Asboth'sche Methode ist von verschiedenen Seiten (Lintner, Monheim, Windisch) als ungenau angegriffen worden und dürfte sich auch trotz der Gegenarbeiten Asboth's in ihrer jetzigen Fassung kaum Eingang in die analytischen Laboratorien verschaffen. (Z. f. Spir. 1887, 228.)

Eine andere Methode der Bestimmung der Stärke in den Kartoffeln hat A. Girard auf die Thatsache gegründet, dass Jod stets in constantem Verhältnis von der Stärke aufgenommen wird (0,157 : 1). Der Gang der Untersuchung ist kurz folgender: 2 kg Kartoffeln werden von den Keimen befreit und fein gerieben. Von dem Reibsel wiegt man 25 g in eine Flasche von 750 cbcm Inhalt, dazu giesst man 50 cbcm 0·2 procentige Salzsäure und lässt 3 Stunden stehen. Hierzu giebt man zum Aufquellen der Stärke 100 cbcm Kupferoxyd-Ammoniaklösung, übersättigt dann mit Essigsäure und titrirt mit normaler Jodlösung, die durch Lösen von 3·05 g Jod und 4 g Jodkalium in 1 l Wasser hergestellt ist. Man nimmt während des Titrirens Proben heraus und prüft mit Stärkepapier; nach beendeter Reaction erscheint dieses nach dem Abspülen mit Wasser blau. Die in den Kartoffeln vorhandenen Proteïnsubstanzen machen nach Girard einen Abzug von 0·5 Proc. von dem auf diese Weise ermittelten Stärkegehalt nötig. Auch diese Methode hat ihre Mängel. Die Probenahmen — 25 g aus 2 kg nassem Reibsel — bieten nicht die Garantie, die zu einer zuverlässigen Analyse nötig ist. Nach Mylius' interessanten Untersuchungen ist die Jodstärke überdies nur ausserordentlich schwer rein darzustellen. Nach letzterem kommen im Gegensatz zu Girard auf 1 Tl. Stärke 0·196 Tle. Jod. (Z. f. Spir. 1887, 200.)

Reinke empfiehlt zur Bestimmung der Stärke von Materialien zur Stärkefabrikation, in Stärkemehlen, in Schlammstärke etc. das Verfahren ohne Hochdruck, welches in folgendem besteht: 3·0 g der höchst fein gepulverten Substanz werden mit 50 cbcm Wasser zum Kochen erhitzt, auf 50 ° R. abgekühlt und mit 0·05 g nach Lintner bereiteter Diastase eine Stunde hindurch verzuckert. Dann erkaltet man nach Verdünnen mit Wasser, füllt auf 250 cbcm auf, filtrirt, invertirt 200 cbcm mit 15 cbcm Salzsäure (1·125 sp. Gew.) 2½ Stunde lang bei Siedhitze im Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Steigrohr, neutralisirt fast völlig mit Natronlauge, füllt auf 500 cbcm auf und benutzt

25 cbcm zur Reduction mit Fehling'scher Lösung. Nach den Tabellen von Allihn ist aus dem reducirten Kupfer die Dextrose zu ermitteln. 100 Dextrose gleich 90 Stärke.

Für Materialien, die auch in der Praxis unter Hochdruck gedämpft werden, empfiehlt Reinke ebenfalls die Untersuchung mit Hochdruck: 3·0 g Feinsubstanz werden im Metallbecher mit 25 cbcm 1 proc. Milchsäure und 30 cbcm Wasser angerührt, nach Verschliessen mit Deckel im Soxhlet'schen Dampftopf $2^1/_2$ Stunden auf $3^1/_2$ at erhitzt, dann mit 50 cbcm heissen Wassers versetzt, nach dem Erkalten auf 250 cbcm aufgefüllt und filtrirt. 200 cbcm des Filtrats werden wie oben invertirt und zur Dextrosebestimmung benützt. (Z. f. Spiritusind. 1887, 117.)

Mylius hat durch umfangreiche Untersuchungen die Zusammensetzung der blauen Jodstärke als $[C^6H^{10}O^5)^4I]^4JH$ dargethan und somit die Formel für das Stärkemolecul als $(C^6H^{10}O^5)^4$ erwiesen (Z. f. Spiritusind. 1887, 135.)

2. Verwertung der Rückstände.

Aus den auf der im Jahre 1887 stattgefundenen Generalversammlung der Stärkeinteressenten Deutschlands gepflogenen Discussionen geht hervor, dass die Pülpe bedeutend besser verwertet wird, wenn sie mit getrockneten Biertrebern verfuttert wird; es wird bei der Verfutterung dieses Gemisches an Kühe bedeutend mehr und fettere Milch erzielt.

Bei Verfutterung von nasser und kalter Pülpe beobachtete Schröder in Kl. Klinz rasches Hinsterben der Schafe. Dieselben gingen grösstenteils an Lebererkrankungen zu Grunde.

Nach Untersuchungen von Saare berechnet sich der Futterwert der von einem Centner Kartoffeln bei der Kartoffelstärkefabrikation abfallenden Pülpe wie folgt: 1 Ctr. Kartoffeln giebt direct vom Sieb durchschnittlich 75 Pfund Pülpe mit 6 Pfund Trockensubstanz oder 4·5 Pfd. Pülpetrockensubstanz. Die mittlere Zusammensetzung der Pülpetrockensubstanz ist: stickstoffhaltige Stoffe (Protein) 5·3 Proc., Fett 0·7 Proc., stickstofffreie Extractstoffe 78·0 Proc., Faser (fast vollständig verdaulich) 13·3 Proc. und Mineralstoffe 2·7 Proc. Von 1 Ctr. Kartoffeln erhält man hiernach in der Pülpe als verdaulich: Protein 0·34 Proc., Fett 0·03 Proc., Kohlehydrat 4·11 Proc. Der relative Geldwert für die Pülpe von 1 Ctr. Kartoffeln beträgt 24 Pfg.

B. Stärkezucker.

I. Fabrikation.

Bondonneau & Foret haben eine Methode veröffentlicht, nach welcher man die in den Pflanzenzellen enthaltene Stärke mittelst Säuren direct verzuckern kann. Wenn man stärkemehlhaltige Pflanzenteile bei 90—100° C. mit ein- bis zweiprocentiger Säure behandelt, so dringt die verdünnte Säure in die Pflanze ein und verzuckert bei dieser Temperatur die Stärke in der sie umhüllenden Zelle. Die Verzuckerungsproducte diffundiren in dem Maasse als sie gebildet werden, in die umgebende Flüssigkeit, ohne dass

die umgebende Zellhaut zerstört wird. Die Gefässe werden überhaupt nich sichtbar verändert, sie behalten ihre ursprüngliche Form vollständig bei; die Flüssigkeit nimmt fortwährend an Zucker zu. Wenn der Zuckergehalt nicht mehr steigt, ist die Verzuckerung vollständig; die Trennung der löslichen Producte, wie Dextrin, Zucker, Glycose, Eiweiss, Säuren etc. kann leicht durch Auswaschen bewerkstelligt werden; die gewonnene Zuckermenge entspricht genau dem Gehalt der Pflanze an Zucker und Stärke. Die Analyse des unlöslichen Teils oder der Pülpe ergiebt, dass alle Stärke durch Wasser ersetzt ist, dass die Menge der durch verdünnte Säuren nicht angreifbaren Stickstoffsubstanzen in der Zelle verblieben ist, wie auch sämtliche fetten und öligen Bestandteile, die unverändert blieben. Eine auf diese Weise gewonnene Maispülpe zeigte folgende Zusammensetzung: Stärke 0, Wasser 79·15, Asche 1·22, (Phosphorsäure in der Asche 0·15), Stickstoffhaltige Substanzen 8·38, Oel 5·48, Cellulose und Verluste 5·77 Proc. Diese Pülpen eignen sich wegen ihres Gehaltes an Nährstoffen vortrefflich als Futter für Pferde, Ochsen, Schweine und Geflügel. Die Erfinder haben neue Apparate construirt, die es gestatten, in der Praxis 5000 kg stärkemehlhaltige Pflanzenteile auf einmal nach dem neuen Verzuckerungsverfahren zu bearbeiten, wobei man sämtliche Glucose in theoretischer Ausbeute gleich von den unverändert gebliebenen Pflanzenzellteilen getrennt erhalten soll. (C. r. **105**, 15.)

Will bestimmt den Traubenzucker unter Abscheidung desselben als unlösliche Barytverbindung. Das gebildete Baryumsaccharat wird mittelst Weingeist abgeschieden; es hat die Formel $BaO(C^6H^{12}O^6)$ wenn der Alkohol 81—86 procentig ist; ist letzterer nur 60—70 procentig, so wird das Baryumsaccharat $BaO(C^6H^{12}O^6)^2$ gefällt. Das Verfahren ist folgendes: 5 cbcm der höchstens 3 procentigen Lösung werden mit 7·5 cbcm einer nahezu Fünftelnormal-Barytlösung versetzt; nun wird mit 90procentigem Alkohol auf 100 cbcm aufgefüllt, geschüttelt und zwei bis drei Stunden bei Seite gestellt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit 20 cbcm 90 procentigem Alkohol gewaschen, dann samt Filter mit $^1/_{10}$ cbcm Normalschwefelsäure versetzt und mit Barytwasser zurücktitrirt. (Arch. Pharm. 1887, 812.)

Nach den Analysen, welche im Berliner Laboratorium der Stärkefabrikanten Deutschlands ausgeführt wurden, ist die Zusammensetzung der Rückstände aus der Stärkezuckerfabrikation folgende:

In absoluter Trockensubstanz	frische Rückstände	gelagerte Rückstände
Sand	3·0 Proc.	11·8 Proc.
Kohle	4·3 „	13·4 „
Schwefelsäure	12·7 „	20·0 „
Kohlensäure	24·1 „	12·2 „
Phosphorsäure	1·1 „	2·9 „
Kalk	40 6 „	32·5 „
Rest	14·2 „	7·2 „

Der Rest besteht aus Zucker, Dextrin und anderen organischen Substanzen, welche in dem gelagerten Rückstand durch Zersetzung bedeutend zurückgegangen sind. Die frischen Rückstände enthielten 19·6 Proc., die gelagerten

6·0 Proc. Wasser. Aus obigen Zahlen berechnet sich, dass in den Rückständen enthalten sind (in abs. Trockensubstanz)

	frische Rückstände	gelagerte Rückstände
Gyps	21·6 Proc.	34·0 Proc.
kohlensaurer Kalk . .	54·8 „	27·7 „
phosphorsaurer Kalk .	2·4 „	6·3 „

Statistik.

1. Production von Stärkezucker*) im Deutschen Zollgebiet für das Campagnejahr 1886/87.

Staaten und Verwaltungsbezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Stärkezuckerfabriken	Menge der zu Stärkezucker verarbeiteten Stärke: Selbstfabricirte Stärke: nasse	Selbstfabricirte Stärke: trockene	angekaufte Stärke: nasse	angekaufte Stärke: trockene	Menge des gewonnenen Stärkezuckers: Stärkezucker in fester Form	Darunter krystallisirter Stärkezucker, namentlich in Form von Broden, Platten und dergleichen	Stärkezucker-Syrup	Ausserdem Couleur
		100 kg	100 kg	100 kg	100 kg	100 kg	100 kg	100 kg	100 kg
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I. Preussen.									
Prov. Brandenburg	11	184 837	9 557	346 200	11 746	132 971	—	187 347	21 155
„ Pommern u. Posen . . .	4	47 197	10 000	55 725	—	2 395	—	59 031	1 563
„ Schlesien . .	4	5 980	41 808	2 100	—	4 538	—	42 574	1 394
„ Sachsen . .	4	2 405	—	2 484	1 762	234	72	3 598	903
Summa I	23	240 419	61 365	406 509	13 508	140 138	72	292 550	25 015
II. Baden und Hessen	2	2 917	—	3 390	506	5 252	—	—	—
III. Mecklenburg und Braunschweig . .	2	1 625	—	1 157	1 251	948	—	1 997	210
IV. Elsass-Lothringen	2	991	—	6 663	3 771	3 282	—	5 453	—
Zusammen 1886/87 im Zollgebiet	29	245 952	61 365	417 719	19 036	149 620	72	300 000	25 225

2. Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die Einfuhr	im Jahre 1887 die Ausfuhr	im Jahre 1886 die Einfuhr	im Jahre 1886 die Ausfuhr
an Stärke, Kraftmehl, Puder Arrowroot .	13 288	461 056	9 947	415 686

W. Windisch.

Anhang.

Stärke und Stärkezucker in den Vereinigten Staaten.

G. S. Graves & R. Graves (Ver. St. P. 357 708.) Apparat zur Trennung der Keime in der Getreidestärke-Fabrikation. Das eingeweichte Getreide

*) Maltosefabriken waren 2 im Betrieb; eine in der Provinz Brandenburg, die andere im Rheinland. Dieselben haben 1886/87 zusammen 1629 Doppelcentner Maltosesyrup producirt und hierzu verwendet 247 Doppelcentner Gerstenmalz, 910 Doppelcentner Mais, 348 Doppelcentner feuchte Kartoffelstärke, 594 Doppelcentner Kartoffelmehl und 45 Doppelcentner rohe Kartoffeln.

wird in Desintegratoren zerschlagen und der Brei in einen Rührbottich geleitet, derart, dass die eintretende Flüssigkeit sich in der Mitte des Fasses entleert. Die spec. leichteren Keime steigen dann an die Oberfläche und werden durch Ueberlaufenlassen entfernt. Die Erfindung ist nicht neu.

E. E. Dubyea & P. H. Grimm (Ver. St. P. 375737 vom 3. Jan. 1888. Rotirender Stärke-Trockenapparat mit gleichzeitiger Ausnutzung der Wärme in der gesättigten feuchten Luft. Die feuchte warme Luft wird dem Apparat mit Exhaustoren entzogen und dann in Röhren der eintretenden Luft entgegen geleitet.

In dem Jahresbericht der Connecticut Agric. Exp. Station für 1887 berichtet A. Winton über vergleichende Untersuchungen über Stärkebestimmung. Er geht aus von der Thatsache, dass reine Stärke als solche leicht nach Sachse's Methode convertirt und die Dextrose dann nach Allihn bestimmt werden kann. Für Gemische von Stärke mit anderen Substanzen erhielt der Verf. folgende Zahlen:

Probe Kartoffelstärke nach Sachse:

Wasser	15·17
Asche	0·62
Faser	0·02
Stärke	84·54

nach Chittendens Methode (Studies from the Laboratory of Phys. Chem. Sheffield Sc. School 1885):

Stärke	81·32

nach Märkers Methoden:

Stärke	84·63.

Vergleichende Untersuchung von Kartoffelmehl:

Doppelte Stärkebestimmungen gleicher Probe:

1.	67·05	66·52 Märker's alte Methode
2.	68·60	67·98 Märker's ohne Pectinfällung
3.	69·78	69·46 Märker's neue Methode
4.	69·30	68·76 Chittenden's Methode
5.	71·60	71·64 Sachse's Methode.

Diese Zahlen stimmen mit den bisherigen Erfahrungen überein, wie aber der Verf. zu dem Schluss gelangen kann, dass die obigen Zahlen unter einander gut übereinstimmen und auch empfehlen kann, Stärkebestimmungen kurzweg nach Sachse auszuführen, trotz obiger Differenzen, ist unerklärlich.

Davenport Ja. O. Radenhausen.

XXVIII. Wein.

1. Die Rebe.

Neue Reben. J. E. Planchon berichtet über eine neue wilde Rebe der Vereinigten Staaten, *Vitis Novo-Mexicana*, deren Anbau nach den Angaben von Munson in den Kalk- und Kreideböden versucht werden sollte. (La vigne américaine 1887. No. 5. 171.)

Bodenbearbeitung und Düngung. J. Moritz & P. Seucker haben neun Jahre hindurch Düngungsversuche angestellt, deren Zweck es war, zu er-

mitteln, ob an Stelle des kostspieligen Stalldüngers bei der Düngung der Weinberge verhältnismässig billige künstliche Düngergemische gesetzt werden könnten, ohne dass dadurch die Quantität und Qualität des Ertrages in ungünstiger Weise beeinflusst würde. Zur Anwendung gelangten neben Stallmist Gemische von Stallmist mit Kali-Ammoniak-Superphosphat und Chlorkalium sowie von Torf mit Kali-Ammoniak-Superphosphat und Chlorkalium. Die künstlichen Düngergemische zeigten während der ganzen Dauer der Versuche nicht den geringsten ungünstigen Einfluss. (Landw. Jahrb. 1887. 549 ff.)

F. W. Koch bespricht die nachteiligen Folgen einer Düngung der Weinberge im Juli und August. (Allg. Weinz. 1887. 182.)

In einem Aufsatze: „Streutorf als Weinbergsdünger" bespricht C. Fürst die Erfahrungen, welche mit Latrinentorf bei der Düngung von Reben und anderen Culturpflanzen gemacht wurden. Verfasser empfiehlt die Anwendung des mit Fäcalien gesättigten Streutorfes zur Düngung der Weinberge. (Allg. Wein-Ztg. 1887. No. 39. S. 229.)

P. Seucker: Beiträge zur Düngung der Weinberge. (Weinb. u. Weinh. 1888. No. 7. S. 54 ff.)

Barth berichtet über die Ergebnisse von Rebdüngungsversuchen, welche im Elsass im Jahre 1887 durch Oberlin ausgeführt wurden. Es ergab sich, dass es von grossem Vorteil ist, die Stallmistdüngung durch eine Zugabe leicht aufnehmbarer Phosphorsäure zu ergänzen. (Weinl. 1888, No. 12 u. 13. S. 133—137 u. 145—146.)

Erziehung. Ueber ein zweckmässiges Verfahren beim Anpflanzen gepfropfter Reben berichtet A. Colomb (La vigne française 1887 No. 9. 129 ff.) La greffe Demeste (l. c. 134 ff.)

Ueber das Verhalten der Riparia, Solonis und Vialla als Pfropfunterlagen macht L. de Malafosse Mitteilungen. (La vigne américaine 1887, 157.

Das Pfropfen in den Spalt und die Anthracnose bespricht L. E. Destremx (l. c. 162 ff.)

Veith macht Mitteilungen über das Pflanzen und Veredeln widerstandsfähiger Reben (Allg. Wein-Ztg. 1887. No. 30. 176.)

Josef von Frauendorff empfiehlt den Anbau der *Riparia* überall da, wo der Boden genügend feucht ist. Für sehr trockene Höhenlagen sollen sich besonders Jaquez und York-Madeira, sowie auch *Vitis rupestris* eignen. Ferner giebt Verf. auch einige Anweisungen zum Veredeln der Reben. (Allg. Wein-Ztg. 1887. No. 31. 181/182.)

Derselbe Verf. berichtet über seine Versuche und Erfahrungen mit amerikanischen Reben. (l. c. 1888. No. 6. 31 f.)

Arnold Becke berichtet über seine Erfahrungen mit Rebenveredlungen. (Allg. Wein-Ztg. 1887. No. 34. 201.)

v. Babo bespricht die Erziehung von bewurzelten Reben. (Weinl. 1887. No. 17. 193 ff.)

Erfahrungen, welche mit Reben-Veredlungen in Californien gemacht wurden, werden mitgeteilt in Weinb. u. Weinh. 1887. No. 40. 352.

Emmerich Rathay bespricht die Geschlechtsverhältnisse im Genus *Vitis* und deren Bedeutung für den Weinbau. Jede Vitis-Art producirt dreierlei Blüten und zwar männliche, weibliche und zwitterige. Von jeder Vitis-Art giebt es viererlei Individuen: männliche, weibliche, zwitterblütige und solche, welche sowol männliche, als zwitterige Blüten erzeugen. Verf. zieht aus seinen Untersuchungen für den Weinbau folgende Schlüsse: 1. Die sämtlichen Sorten der cultivirten Reben lassen sich mit Rücksicht auf ihre Blüten in zwei grosse Gruppen einteilen, nämlich in die Gruppe der weiblichen und in die Gruppe der zwitterblütigen Sorten. 2. Die weiblichen Sorten sind nicht in reinem Satze, sondern nur untermischt mit zwitterblütigen und solchen Sorten zu bauen, die gleichzeitig mit ihnen blühen. 3. Die Sorten mit weiblichen Blüten sind niemals samenbeständig. 4. Bastardirungsversuche mit dem Pollenstaub weiblicher Sorten sind stets erfolglos. (Weinl. 1887. No. 38. 445 ff.)

Auf Grund verschiedener Beobachtungen ist Millardet der Ansicht, dass das Veredeln die Widerstandsfähigkeit des Jacquez gegen die Reblaus vermindert. (Le moniteur vinicole 1887. No. 96, 382.)

Das Erfrieren der Reben im Winter und dessen Berücksichtigung beim Rebschnitt wird auf Grund der betreffenden Arbeiten von Müller-Thurgau besprochen. (Weinb. und Weinh. 1888. No. 9. 70 ff.)

H. Goethe bespricht die Vermehrung der Reben durch Augen und veranschaulicht dieselbe durch Abbildungen. (Allg. Wein-Ztg. 1888. No. 9, 51.)

W. Rasch hat Bastardirungsversuche zwischen *Vitis vinifera* und amerikanischen Traubensorten ausgeführt. Namentlich hat ein Bastard zwischen York-Madeira und Riesling vielversprechende Proben abgelegt, sowol was die Güte, als die Menge des Productes anbetrifft. (Weinl. No. 6, 63 f.)

Ch. Oberlin glaubt, dass die Reblausfrage ihre Lösung durch die Hybridisation finden werde und teilt einige von ihm in dieser Richtung gemachte Versuche mit. Derselbe hat auch in Betreff der Anpassung einheimischer Reben an einen sehr schlechten Kalkboden durch Anwendung einer Stickstoff- und Eisen-Düngung vorzügliche Resultate erhalten. (Weinb. u. Weinh. 1888. No. 11, 92 ff.)

A. Millardet spricht sich auf Grund der nach langjährigen Bastardirungsversuchen nunmehr von ihm erzielten Resultate bezüglich der Reblausfrage in demselben Sinne aus (La vigne française 1888. No. 2. 25 ff.)

Victor Ganzin äussert sich auf Grund seiner eigenen Versuche in ähnlicher Weise. (l. c. 23 ff.)

Jules Desclozeaux macht einige Mitteilungen über die neuen Hybriden von Millardet, welche der *Phylloxera v.* Widerstand leisten und für die Weinbereitung taugliche Früchte liefern sollen. (Le moniteur vinicole 1888, 14.

Nach den Versuchen von G. Couanon und Et. Salomon wird die

Bewurzelung der Reben nicht schädlich beeinflusst durch Balbiani's Verfahren zur Desinfection der Reben mit einer Mischung von Oel, Naphtalin, Aetzkalk und Wasser. (Weinl. 1887. No. 24, 278 f.)

Im Jahre 1887 wurden zum Schutze gegen die *Phylloxera v.* in Frankreich 66205 ha Rebland mit Schwefelkohlenstoff und 8820 ha mit Kaliumsulfocarbonat behandelt. Auch das Unterwassersetzen der verseuchten Weingärten nimmt in Frankreich beständig zu und wurde 1887 auf einer Fläche von 26665 ha ausgeführt. Der Staat ist bestrebt, die Hilfsquellen an Wasser zu vermehren. Es sind zu diesem Zwecke dem Parlament Gesetzentwürfe betreffend die Herstellung verschiedener Canäle vorgelegt worden. Auch die Cultur der amerikanischen Reben ist beständig in der Zunahme begriffen und nimmt gegenwärtig eine Fläche von 166 517 ha ein. In den Kalk- und Mergelböden gedeihen die amerikanischen Reben jedoch nicht in befriedigender Weise, und die Regierung schickte daher P. Viala nach Amerika, um daselbst nach für die genannten Böden geeigneten Reben zu forschen. Viala hat auf Grund seiner Beobachtungen in Amerika die *Vitis Berlandieri*, *Vitis cinerea* und *Vitis cordifolia* als für Kalk- und Mergelböden geeignete Pfropfunterlagen bezeichnet. (Journal officiel de la Republique Française 1888. 54. 820.)

E. Terrel des Chênes befürwortet, Versuche darüber anzustellen, ob nicht die europäischen Rebsorten der Reblaus besser Widerstand leisten, wenn sie in einer ihrer Natur entsprechenden Weise, also hoch, gezogen werden. (Moniteur vinicole 1887. No. 41. 162.)

Feinde der Rebe: Reblaus. In Deutschland wurden während des Jahres 1887 in Preussen, im Königreich Sachsen, in Württemberg, in Schwarzburg-Rudolstadt und in Elsass-Lothringen neue Herde von teilweise beträchtlicher Ausdehnung entdeckt. Als räumlich bedeutendste stellt sich die Infection in den Weinbergen der Königl. sächsischen Gemeinden Oberlössnitz, Niederlössnitz, Hoflössnitz, Wahnsdorf, Naundorf und Zitschewig dar, mit etwa 70000 von der Krankheit ergriffenen Reben.

In Frankreich wurde die Reblaus im Jahre 1886 neu ermittelt in den Arrondissements von Issoire, Monlucon, Nevers, Cosne, Auxerre, Sens und Corbeil. Im Beginn des Jahres 1887 wurde auch das Arrondissement von Gien (Loiret) als verseucht erkannt. — Im Jahre 1886 sind 2000 ha durch die Reblaus gänzlich zerstört, 9000 ha neu befallen worden.

In Algier wurden Reblausherde gefunden im Departement Oran in der Nähe der alten Herde von Tlemcen und Sidi-bel-Abbès, ferner im Departement Constantine ein bedeutender Herd bei Philippeville.

In Spanien greift die Phylloxera in den Provinzen Malaga, Almeria, Granada, Gerona, Salamanca und Catalonien um sich. — Von der 112000 ha einnehmenden Weinbergsfläche, welche die Provinz Malaga vor dem Eindringen der Reblaus besass, wurden Ende 1886 nur noch 20000 ha für vollkommen gesund gehalten.

Auch in Portugal hat die Reblausplage immer weiter um sich ge-

griffen. Insgesamt waren in diesem Lande im Jahre 1886 inficirt 110873 ha zerstört 27622 ha in 113 Gemeinden.

In der Schweiz wurden 1886 und 1887 ebenfalls neue Reblausherde aufgefunden.

In Italien hat sich die Lage im Jahre 1886 bedeutend verschlimmert. Im Ganzen war das Vorhandensein der Reblaus in Italien im Jahre 1886 auf dem Gebiete von 114 Gemeinden, welche sich auf 12 Provinzen verteilen, festgestellt.

In Oesterreich hat im Jahre 1886 die Verbreitung der Reblaus in den schon als verseucht bekannten Gebieten erhebliche Fortschritte gemacht. Im Jahre 1887 wurden neue Reblausherde aufgefunden in den Bezirken Hernals, Baden, Ober-Hollabrunn, Bruck a. L., Capo d' Istria und Parenzo.

Auch in Ungarn hat die Seuche erheblich an Verbreitung gewonnen. Die Gesamtfläche der seit dem ersten Erscheinen des Insectes in Ungarn angegriffenen Weinberge wurden Ende 1886 auf ungefähr 48000 ha geschätzt, wovon ein Drittel bereits zerstört war.

In Russland wurden in der Krim und in einzelnen Bezirken der kaukasischen Gebiete Reblausherde aufgefunden.

In Rumänien trat das Insect im Jahre 1887 auch im District von Botuschani auf.

In Bulgarien wurden vor vier Jahren zum ersten Male kleine Verwüstungen durch die Reblaus an einzelnen nahe der serbischen Grenze gelegenen Weinculturen, etwa 15 bis 20 km von Widdin gegen Westen entfernt, beobachtet.

In Australien hatte die Phylloxera in der Kolonie Victoria bis Ende Juni 1886 den District von Geelong nicht überschritten.

In der Kolonie Neu-Süd-Wales ist der District von Camden angegriffen. (Zehnte Denkschrift betreffend die Bekämpfung der Reblauskrankheit 1887/88.)

Auch in Griechenland ist nunmehr die Reblaus entdeckt worden. (Allg. Weinz. 1888. 1.)

In Ungarn hat die Zahl der verseuchten Gemeinden 1887 um 228 zugenommen, so dass Ende 1887 die Phylloxera in 810 Gemeinden nachgewiesen war. Das verseuchte Gebiet umfasste 132352 Katastraljoch, wovon 55615 Joch verwüstet waren. (l. c. 46.)

Ueber die Verbreitung und Bekämpfung der Reblaus in den verschiedenen Ländern finden sich ferner u. a. Mitteilungen in Moniteur vinicole 1887. No. 57; Allg. Weinz. 1887. 172, 196, 202, 208, 226, 232, 249, 256, 311; 1888. 38; Weinb. 1887. 282, 289, 313, 315, 405; 1888. 32; Weinl. 1887. 199, 463, 497, 509; 1888. 6. —

A. Lalande berechnet den Schaden, welchen Frankreich durch die Reblaus bisher erlitten hat, auf über 10 Milliarden Franken. (La vigne française 1888. No. 3. 36/37.)

In der Schweiz wurde von seiten des Bundes für 1886 den einzelnen

Cantonsregierungen als Bundesbeitrag zu den Kosten der Reblausbekämpfung die Summe von rund 66721 Franken bewilligt. (Weinl. 1887. No. 42, 497.)

Der Voranschlag betreffend die Kosten der Reblausbekämpfung in Ungarn betrug für das Jahr 1887 — 86000 Gulden. (l. c. No. 19. 222.)

In Kroatien-Slavonien wurden 1886 zur Bekämpfung der Reblaus 2500 Gulden verwendet. (l. c.)

Ueber die Widerstandsfähigkeit der Reben gegen die *Phylloxera* hat A. C. Dejardin[1]) Beobachtungen angestellt, über welche von J. H. referirt wurde. D. führt die Verschiedenheiten in der Widerstandsfähigkeit der Reben auf die verschiedene chemische Zusammensetzung der verschiedenen Bodenarten zurück. Er stellt folgende Tabelle auf, welche die geologischen Formationen enthält, geordnet in absteigender Reihe nach der Widerstandsfähigkeit und dem Anpassungsvermögen der auf ihnen angebauten amerikanischen Reben:

1. Granit. 2. Dolomit. 3. Schiefer, Glimmerschiefer, Uebergangsformation. 4. Trias, Keuper, Keupermergel. 5. Alpines Diluvium. 6. Lias. 7. Grüner Sandstein (Grès verts). 8. Aus süssem Wasser niedergeschlagene Formationen (Formations lacustres). 9. Muschelführende Molasse (Molasse coquillère). 10. Unterer grüner Sandstein (Néocomien).

Der Stickstoffgehalt des Bodens scheint eine wichtige Rolle bei der Widerstandsfähigkeit zu spielen. Kalk scheint keinen Einfluss zu haben, Thonerde und Natron scheinen indifferent zu sein. Auf kalireichen Granitböden zeigen sich die Reben besonders widerstandsfähig. Eisen ist in allen Böden reichlich vorhanden, auf welchen die Reben eine relative oder vollkommene Widerstandsfähigkeit zeigen. Auch Mangan findet sich in solchen Böden in verhältnismässig grosser Menge. Die Phosphorsäure scheint wider Erwarten in dieser Beziehung keine gar zu grosse Rolle zu spielen. Eine besondere Bedeutung misst der Verf. der Magnesia bei. (Revue scientifique 1887. No. 6. deuxième semestre (tome 40).)

A. Camille Dejardin et J. E. Planchon, *L'action du sol sur la résistance des vignes au phylloxera*, enthält einen Brief von Planchon, in welchem derselbe einige Einwendungen gegen einzelne von Dejardin in der vorher citirten Arbeit gemachten Aussprüche erhebt, und eine Entgegnung von Dejardin auf diese Einwendungen.

Paul Boiteau macht Mitteilungen über die Fortpflanzung der *Phylloxera vast.* Während des Jahres 1886 setzte er seine Studien fort, welche er an bereits seit 6 Jahren in Gläsern aufbewahrten Phylloxeren anstellt. 1885 war er bis zur 19. Generation der von einander auf parthenogenetischem Wege abstammenden Insecten gelangt. Während der ganzen Zeit wurden alle Vorsichtsmaassregeln ergriffen, um eine Regeneration der direct von einem Winterei abstammenden Insecten durch ein befruchtetes Exemplar zu

[1]) Recherches et observations sur la resistance de la vigne au phylloxera, extrait du Journal de l'Agriculture. Une brochure de 23 pages, chez Masson.

verhindern. 1887 hatte er es bis zur 25. Generation gebracht. (La vigne française 1887. No. 15, 232.)

F. Henneguy berichtet über eine Beobachtung von Savre, nach welcher an Reben europäischer Sorten zahlreiche Phylloxera-Gallen an den Blättern beobachtet wurden, nachdem durch Bestreichen der älteren Stammteile, mit Ausnahme der zweijährigen Triebe, das Herunterwandern der aus dem Winterei stammenden Insecten verhindert worden war. (Compte rendu des travaux du service du Phylloxera 1886, p. 130 ff.

F. Löw teilt Versuche mit, welche von Prof. Conrad Keller angestellt wurden, um die Wirkung des Nahrungsentzuges auf die Reblaus zu studiren. Es ergab sich, dass bei den unterirdisch an den Wurzeln der Reben lebenden Individuen der Phylloxera systematische Entziehung der Nahrung den Uebergang in die geflügelte Form und infolge dessen das Auftreten der zweigeschlechtigen Generation, auffallend beschleunigt. (Allg. Wein-Ztg. 1887, No. 51, S. 305.)

Ueber das Auftreten der Reblaus in Deutschland und die dagegen ergriffenen Maassregeln finden sich nähere Mitteilungen in: Weinb. u. Weinh. 1887. No. 35, 306 ff.

A. L. Donnadieu hat beobachtet, dass auch die Rebenphylloxera im Winter Eier legt. An den stärkeren Wurzeln findet man die Läuse sehr zahlreich um die genannte Jahreszeit und dort zeigen sich dieselben biologischen Erscheinungen, wie im Sommer. Der einzige Unterschied besteht in der mehr oder weniger grossen Verringerung der Intensität dieser Erscheinungen, welche sich namentlich in dem grossen Unterschied zwischen der Zahl der eierlegenden Individuen und der Zahl der erzeugten Eier äussert. (La vigne française 1887, 237; Weinb. u. Weinh. 1887, 300.)

Balbiani hält die von Donnadieu beobachtete, fortschreitende Entwickelung der Eichenphylloxera für eine Ausnahme von der Regel: er hält entschieden an der älteren Ansicht fest, nach welcher sich der Kreislauf der Entwickelung bei den Phylloxeren in einem Jahre vollzieht. (La vigne française 1887. No. 13, 175.)

Emmerich Rathay bemerkt, dass seine eigenen Untersuchungen über die Identität der Wurzel- und Gallenlaus zu einem Resultate geführt haben, welches jenem von Donnadieu erhaltenen entgegengesetzt ist. Er hat auf Grund von Versuchen die Ueberzeugung gewonnen, dass die Wurzel- und die Gallenlaus Formen einer und derselben Species sind. (Weinl. 1887, 506.)

Ueber die biologischen Verhältnisse der Reblaus sind von J. Carrière Beobachtungen angestellt worden, welche die Mitteilungen von Donnadieu (C. r. **104**, No. 12) und Keller (Zool. Anz. 1887, No. 264) zu bestätigen scheinen. Nach Donnadieu tritt die geflügelte Form und die ungeflügelte Geschlechtsgeneration im August und September auf. Die Nachkommen der letzteren finden sich bereits im October als junge Larven der Wurzelphylloxera an dem unterirdischen Teile des Stammes oder den obersten Wurzeln. „Diese sind die Gründer der unterirdischen Colonie und diese überdauern den

Winter ohne weitere Entwickelung als die „Winterform". Begiebt sich diese in einem schon ergriffenen Weinberg, so vermischen sich diese „Winterformen" mit den überwinternden Individuen älterer Colonien; letztere aber verlangsamen ihre Entwickelung wol, unterbrechen sie aber nicht." — „Die Infection der Wurzeln noch intacter Weinberge durch die dem befruchteten Ei entstammenden Tiere findet somit im Herbste statt, vom September auf October, nicht im Frühjahr. Die Bildung der geflügelten Form glaubt Verf. auf Nahrungsentziehung, welche durch das Eintrocknen der Anschwellungen der Radicellen in der heissen Jahreszeit bedingt werde, zurückführen zu sollen. — Zum Schluss bespricht Verf. das Desinfectionsverfahren. (Biolog. Centralbl., 1888, VII. Bd., S. 737.)

Andere tierische Schädlinge: Ueber neue Untersuchungen über die Filzkrankheit (Erinosis) der Weinreben berichtet F. v. Thümen.[1])

Das die Erinosis bewirkende Insect, früher als *Phytoptus vitis Land.* bekannt, hat nunmehr den Namen *Phytocoptes epidermidis Th.* erhalten. Das ausgewachsene Tier legt Eier, aus denen eine vierfüssige Larve, die sogenannte Tetrapode entsteht; diese kapselt sich seiner Zeit ein, und verwandelt sich, wenn sie die Kapsel oder Cyste verlässt in ein sechsfüssige Larve, die Hexapode, aus welcher sich endlich das ausgebildete Tier, die achtfüssige Milbe entwickelt. Im Frühjahr begegnet man auf den Reben und Ranken des Weinstockes ausgewachsenen Milben beiderlei Geschlechtes; ihre Farbe ist hellgelb und verwandelt sich, wenn sie sich vollgefressen haben, in ein mattes Grün. Die Länge des Tieres beträgt durchschnittlich 0·4 mm; die Männchen sind kleiner als die Weibchen, beide haben eine schmal eiförmige Gestalt. Es sind vier paar Füsse vorhanden, der Schnabel ist spitz und scharf, die Haut ausserordentlich dünn und durchscheinend. Das Vorhandensein dieser ausgebildeten Milben dauert nur recht kurze Zeit; sobald die Milben ihre Eier abgelegt haben, verschwinden sie vollständig. Vor dem Eierlegen ritzt das Tier mit seinem scharfbewehrten Munde die Oberhaut der unteren Blattseite auf und spritzt sodann in die solchergestalt hergerichteten Wunden eine Flüssigkeit ein, welche von den kleinen Drüsen abgesondert wird, welche sich beiderseitig an dem Grunde der Oberkiefer (Mandibula) finden. In diese so vorbereiteten Blattverletzungen werden dann die Eier niedergelegt. Durch den Reiz, welchen die eingespritzte Drüsenflüssigkeit hervorbringt, entstehen die bekannten Zellenwucherungen. Wenn die ersten Larven aus den Eiern auskriechen, fangen auch die Erineumhaare an sich zu entwickeln. Diese Filzbildung hat offenbar den Zweck, den jungen, schutzlosen Larven zur Wohnung und zum Schutze vor allerlei Gefahren zu dienen. Die vierfüssige Larve ist sehr klein, 0·03 mm lang und zeigt in ihrem Innern eine Anzahl Eier. Diese Tetrapoden sind eingeschlechtig und es kommt ihnen die Fähigkeit zu, sich durch mehrere Generationen durch unbefruchtete Eier vermehren zu können. Für gewöhnlich

[1]) Die Beobachtungen sind von Donnadieu angestellt worden.

im Schutze der Filzwucherungen lebend, verlassen die Tiere dieselben von Zeit zu Zeit, um kleine Spaziergänge auf dem Blatte zu unternehmen, immer aber kehren sie zu ihren Heimatsstätten zurück, welche gegen Ende der wärmeren Jahreszeit von überaus zahlreichen Larvenschaaren bewohnt sind. Im Herbst hört die Vermehrungsfähigkeit auf; unter Bildung einer Art von Hüllhaut wandeln die Tetrapoden sich zu eingekapselten oder Cystenlarven um. Diese Kapseln oder Cysten besitzen eine eiförmige Gestalt und sind mit dem schmalsten Ende angeheftet. Die Kapseln befinden sich nicht allein innerhalb der Filzrasen, sondern auch und dies in kaum geringerer Anzahl unter den Rindenschuppen der Ranken und Stämme, in den Rissen und Sprüngen dieser letzteren und endlich ebenfalls zwischen den Härchen der vorgebildeten Knospen. Die in den Kapseln eingeschlossenen Tiere verändern sich während des Winters. Die bis dahin 4füssige Larve erhält am hinteren Körperende noch zwei Beine, der Mund bildet sich vollkommener aus und die Vermehrungsorgane beginnen sich im Innern zu formen und zu entwickeln. In den ersten warmen Tagen des nächsten Frühjahrs wird dem Tierchen die Kapsel zu enge und es sprengt dieselbe, um als sechsfüssige Larve auszuschlüpfen. Diese wächst sehr schnell, die Fortpflanzungsorgane vergrössern und vervollständigen sich, zu den sechs Füssen wachsen noch zwei weitere und bald ist die Larve zu der ausgebildeten vollendeten Milbe umgewandelt. (Allg. Wein-Ztg. 1887, 122.)

J. Nessler empfiehlt, den Sauerwurm (*Tortrix ambig.*) während des Winters zu bekämpfen vermittelst einer Lösung von 1 Tl. Kupfervitriol, 1 Tl. trockener Soda, ½ Tl. Salmiakgeist, 4 Tle. Fuselöl und 4 Tle. Schmierseife auf 100 Tle. mit Wasser verdünnt. Die geeignetste Zeit zum Bespritzen der Reben dürfte der Monat März sein. (Weinb. u. Weinh. 1888, 30.)

Fr. Zweifler berichtet über Versuche zur Bekämpfung des Heu- oder Sauerwurmes (*Tortrix ambig.*). Es ergab sich bei diesen Versuchen, dass die Vertilgung der Raupen der zweiten Generation durch Auslesen der noch bewohnten sauerfaulen Beeren die meisten Vorteile bietet. Die Anwendung von Schwefelpulver bewährte sich nicht. (l. c. S. 4 u. 12.)

Weitere Mitteilungen über die Bekämpfung des Sauerwurms machten C. Seuffferheld (l. c. 1887. No. 27. 243) und H. W. Dahlen (l. c. 159.)

D. Guiraud empfiehlt zur Bekämpfung der Rüsselkäfer der Rebe einige Stückchen Moos während der Nacht an den Stöcken am Boden liegen zu lassen. Die Käfer sollen in das Moos hineingehen und am anderen Morgen aus demselben ausgeschüttelt werden können. (Vigne américc. 1887, 154.)

F. W. Koch berichtet über eine directe Schädigung der Traubenbeeren durch den Weinstockfallkäfer, *Eumolpus vitis*. An mehreren Stellen hatte der Käfer fast an jeder Traube die Epidermis der Beeren in geraden Linien benagt und angefressen. (Weinb. u. Weinh. 1887, 293.)

A. Dugué bespricht das Auftreten des Springwurmwicklers (*Pyralis vit.*) im Departement Indre-et-Loire und die Mittel zur Bekämpfung desselben. (La vigne française 1887. No. 13. 199 ff.)

Pflanzliche Schädlinge. Josef Danrel giebt von allen zur Bekämpfung der *Peronospora vitic.* angewendeten Mitteln dem Kupfer-Ammoniak-Verfahren den Vorzug. (La vigne française 1887. No. 9, 136 f.)

Nessler bespricht die Mittel zur Bekämpfung der *Peronospora vitic.* (Weinb. u. Weinh. 1887, 235.) Zur Anwendung des Fungivore (l. c. S. 252.)

Ueber eine neue, durch *Phoma Briosii Bacc.* bewirkte Traubenkrankheit berichtet F. v. Thümen. (Allg. Wein-Ztg. 1887, 158.)

E. Rathay berichtet über das Auftreten der *Peronospora vitic.* an unreifen Trauben. (l. c. No. 31, 183.)

Zur Bekämpfung der *Peronospora vitic.* empfiehlt E. Masson die Anwendung folgender Mischungen:

1 kg	Kupfersulfat,	2	kg	Natriumcarbonat	oder		
1 „	„ „	$1^1/_2$	„	„	„	„	
1 „	„ „	1	„	„	„	„	
2 „	„ „	4	„	„	„	„	
2 „	„ „	2	„	„	„		

werden in 5—6 Litern heissen Wassers gelöst und dann mit Wasser auf 100 Liter verdünnt. (La vigne américaine 1887, 221.)

F. v. Thümen bespricht den Wurzelschimmel und die Gelbsucht der Reben. Verf. nimmt nach Fuckel als Ursache für die Gelbsucht, wie sie besonders am Mittelrheine auftritt, einen Pilz, *Spicularia Icterus Fuck.* an. In Oberitalien verursacht ein Schmarotzerpilz, *Phoma Negrianum Thüm.* eine *„Gialluma“* genannte, also ebenfalls als Gelbsucht zu bezeichnende Krankheit. — Als Mittel gegen den Wurzelschimmel empfiehlt Thümen die Rodung der Stöcke bis auf die grösste Tiefe hinab und die Herausnahme und Verbrennung aller, auch der kleinsten Wurzelteilchen. Der Platz ist mit einem möglichst tiefen Graben zu umgeben und die Stelle selbst muss mindestens 3 Jahre brach liegen und stets von Wurzeln etc. frei gehalten werden. (Allg. Wein-Ztg. 1887, 164.)

Périer kommt auf Grund seiner Beobachtungen zu dem Schluss, dass die in der Westschweiz auftretende neue Rebenkrankheit durch *Phoma uvicola*, den Pilz des *black-Rot* und nicht, wie Dufour annimmt, durch *Coniothyrium* bedingt werde. (Journal de Genève 1887. 14 août.)

Kirchmayer berichtet über das Auftreten der *Peronospora* in Nord-Dalmatien. In Folge von Wassermangel ist die Bekämpfung des Uebels daselbst mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Als Gegenmittel soll sich eine Mischung von Schwefelpulver und 2 proc. Kupfervitriolpulver gut bewährt haben. (Allg. Wein-Ztg. 1887. No. 33. 195.)

F. v. Thümen empfiehlt gegen die Pocken des Weinstockes, *Gloeosporium ampelophagum Sacc.* die Behandlung der Reben während des Winters mit einer fünf- bis zehnproc. Eisenvitriollösung. Dieses Verfahren soll sich in vielen Fällen gut bewährt haben. (l. c. No. 35,207.)

Die Schwarzfäule, *Black-Rot*, die bisher in Frankreich nur im Hérault aufgetreten war, hat sich nunmehr in bedeutender Ausdehnung in Tarn-et-Garonne, Lot und Lot-et-Garonne gezeigt. (l. c. No. 35, 208.)

Einige Formen der *Vitis riparia* und *Vitis rupestris* sollen durch die sog. Melanose der Weinreben (*Septoria ampelina*) viel mehr geschädigt werden, als andere Rebsorten. (Weinl. 1887. No. 25, 296.)

Guido Rocca beobachtete *„mal nero“* (*Dematophora* — d. Ref.) und die *Peronospora vitis* in Weinbergen der italienischen Provinz Cuneo. (Bollettino di Notizie agrarie 1887. No. 68, 1918.)

F. v. Thümen teilt mit, dass L. Scribner und P. Viala in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika einen neuen rebenschädigenden Pilz entdeckt haben, der von ihnen *Greeneria fuliginea Scrib. et Vial.* benannt wurde. Das Uebel entwickelt sich hauptsächlich auf den Traubenbeeren. (Allg. Wein-Ztg. 1887. No. 52, 311.)

Andere Rebenkrankheiten. H. Göthe macht Mitteilungen über die Bleichsucht der Reben. Als die wichtigsten und häufigsten Ursachen der Bleichsucht werden angeführt: ungünstige klimatische und Witterungs-Verhältnisse, mangelhafte Ernährung, fehlende oder ungenügende Wärme, Tiefgründigkeit und Durchlassbarkeit des Bodens, Culturfehler und Wurzelverletzungen, falsch ausgeführte Veredlung und schlechte Auswahl des zur Vermehrung bestimmten Rebenholzes. (Allg. Weinz. 1887 No. 32, 33 u. 34).

F. W. Koch bespricht den Samenbruch der Weinbeeren (l. c. No. 32, 189).

H. Joulie hat Untersuchungen über die Gelbsucht der Reben angestellt, die ihn zu dem Schlusse führten, dass diese Krankheit bedingt wird durch eine mangelhafte Assimilationsthätigkeit der Blätter bei gleichzeitiger starker Zufuhr von Mineralstoffen durch die Wurzeln. Die oberirdischen Organe gelbsüchtiger Reben waren stets erheblich reicher an Stickstoff, Phosphorsäure, Kalk, Kali, Natron und Eisenoxyd, wie die der gesunden Pflanzen. (La vigne française 1888 No. 2, 19 ff.)

F. W. K. berichtet über Blitzschäden in den Weinbergen. (Allg. Weinz. 87 No. 26, 151.)

2. Most.

B. Haas giebt die Zusammensetzung eines Heidelbeerensaftes an, der aus in Niederösterreich gewachsenen vollkommen ausgereiften Heidelbeeren gewonnen wurde. Derselbe enthält in 1 Liter: Zucker = 86·7 g; freie Säure 12·8 g; sonstige Extractstoffe 17·5 g; Gesamtextract = 117·0 g. — Weiter giebt Verf. einige Anweisungen zur Herstellung von Heidelbeerenwein. Bemerkt wird, dass bei den angestellten Versuchen die Gärung des Heidelbeerensaftes eine auffallend langsame war. (Allg. Weinz. 1887, 117.)

An den Kelterpressen mit Treibhebel und Fallkeilantrieb von Binz & Söhne in Senheim a. d. Mosel ist zum Verändern des Uebersetzungsverhältnisses während der Pressperiode die Spindel *Q* mit der verstellbaren Schiene *S* versehen, welche beim Herabgehen der Pressspindel auf ein Hebelwerk *h l* wirkt. Letzteres verschiebt den Schlitten *N* derartig, dass der Antriebszapfen *a* in dem Schlitz *t* des Antriebsschalthebels *C* seinen Angriffspunkt verändert. (D. P. 42369; Fig. 186 auf folg. S.)

Um die Saftpressen der Eisenwerke Gaggenau leicht auseinander nehmen zu können, sind an dem Teller *t* Haken *h* angebracht, unter welche die Zapfen *s* des Presstopfes *p* greifen. Ferner ist der Bügel *b* lose an die Schraubenköpfe *s* angehängt. Um die Pressen zum Eiszerkleinern benutzen zu können, werden Stacheln am Presskolben *d* angebracht. (D. P. 42370; Fig. 187 u. 188.)

Fig. 186.

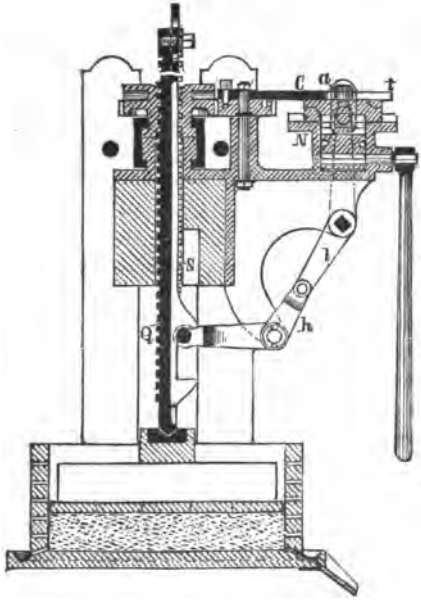
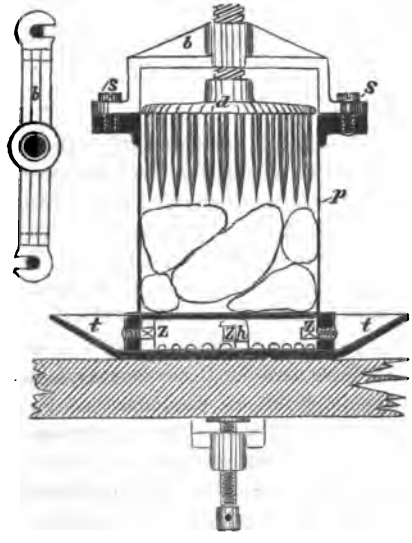


Fig. 188.

Fig. 187.



3. Wein.

Weinbereitung und Behandlung.

J. Bersch über das Aufbewahren von Wein ohne Nachfüllen. (Allg. Weinz. 1887. 175.)

Derselbe: Ueber die Behandlung pasteurisirter Weine: „Will man den pasteurisirten Wein rasch in handelsfähige Waare umwandeln, so muss man so lange warten, bis sich der Wein vollständig gebrochen hat und kann ihn sodann entweder durch Filtriren oder durch Schönen mit Hausenblase in kurzer Zeit blank erhalten.“ Beim Pasteurisiren von Rotweinen soll stets eine Vorprobe in der Flasche vorgenommen werden, da manche Rotweine beim Erwärmen Farbstoff ausscheiden. „Bleibt der Wein acht Tage nach dem Erwärmen unverändert, so kann man denselben im Grossen pasteurisiren und sogleich in Flaschen abfüllen; scheidet er aber während dieser Zeit auf dem Boden der Flasche eine merkbare Menge fester Körper ab oder verliert er auch nur den Glanz, so muss er wie Weisswein eine Zeitlang im Fasse lagern und durch eine Gelatineschönung wieder blank gemacht werden. (l. c. 200.)

Calmettes schlägt vor, das Gypsen der Weine durch den Zusatz eines Gemenges von krystallisirter Weinsäure und kohlensaurem Kalke zu ersetzen. Die von ihm in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben günstige Resultate. (La vigne française 1888. 2. 18.)

Fr. Zweifler giebt Anweisung zur Bereitung von Liqueurweinen aus Beerenobst. (Allg. Weinz. 1887. 169.)

Von Hugounenq wird an Stelle des Gypsens, das Phosphatiren der Weine, bestehend in einem Zusatz von Calciumphosphat, empfohlen. Der phosphatirte Wein zeigt einen höheren Phosphorsäuregehalt (bis 0·25 bis 0·27 g im Liter) als normaler. Der Aschengehalt wird dadurch nicht erhöht (Repert. anal. Chem. 1887, 703). Auch Audoynaud empfiehlt als Ersatz für das Gypsen die Anwendung von zweibasisch phosphorsaurem Kalk. (Weinl. 1888. No. 1. S. 7.)

Die Handelskammer von Paris hat die Regierung ersucht, sie möge das Gypsen bis zu einem Gehalt von 4 g schwefelsauren Kali's pro Liter Wein gestatten. Das Gesuch wird damit begründet, dass die bisherige Grenze von 2 g pro Liter für manche Weine des Südens zu eng gezogen sei und dass selbst ein Gehalt von 5—6 g pro Liter durchaus unschädlich sei. (La vigne française 1888. No. 2. 18.)

Nach Versuchen von Audoynaud werden die gegypsten Weine in der That haltbarer, als die nicht gegypsten. (Industrie-Blätter **14**, 311.)

Tony-Garcin beobachtete bei einem salicylsäurehaltigen Wein ein Verschwinden der Salicylsäure-Reaction, nachdem der Wein 12 Stunden lang dem directen Sonnenlichte ausgesetzt gewesen war. (Monit. vinicole 1887, 150.)

Als Ersatz für Bleischrot zum Reinigen von Flaschen wird das von der Firma Th. Kommerell in den Handel gebrachte Email-Schrot empfohlen. (Weinb. 1888. Nr. 6. 48/49.)

Unter dem Titel: Literaturskizzen über die Schädlichkeit des Kupfers und seiner Präparate im menschlichen und tierischen Organismus giebt W. Bernatzik eine Zusammenstellung der diesen Gegenstand behandelnden Arbeiten. (Weinl. 1887. 253.)

E. Chuard hat nachgewiesen, dass das in den Most durch die vorausgegangene Behandlung der Reben mit Kupferverbindungen gelangende Kupfer bis auf Spuren bei der Gärung als Kupfertartrat und als Schwefelkupfer ausgeschieden wird. Unter den gewöhnlichen Umständen genügt der bei der Gärung sich bildende Schwefelwasserstoff, um alles Kupfer aus dem Moste zu fällen. (Le moniteur vinicole 1888, 9.)

Die Handelskammer von Paris wünscht eine gesetzliche Bestimmung, welche sowol die Ankündigung des Verkaufs, sowie den Verkauf selbst aller zur künstlichen Färbung des Weines dienenden Mittel verbietet, da die künstliche Färbung der Weine unter allen Umständen eine Fälschung darstelle. (Le moniteur vinicole 1888, 61.)

Bei der Fabrikation von Schaumweinen, moussirenden Obstweinen, moussirendem Cognac und dergl. erfolgt die Zuführung der Kohlensäure zu

dem Weine nach Em. Musitzky in Budapest ohne die üblichen Pumpen und Rührwerke nur mittelst des eigenen Druckes der Kohlensäure, indem das mit Eis umgebene Weinreservoir mit mehreren Reservoiren für comprimirtes Kohlensäuregas verbunden ist, aus denen es durch den Boden und den Deckel in das Weinreservoir eingeleitet wird. Das Zurücktreten des Weines in die Rohrleitung verhindert ein Rückschlagventil. Der Wein erhält eine abgemessene und daher leicht controlirbare Menge Kohlensäure. (D. P. 40095.)

Müller-Thurgau hat durch Versuche nachgewiesen, dass die sog. Edelfäule der Trauben durch den Pilz ***Botrytis cinerea*** verursacht wird. Dieser Pilz verzehrt, wie M.-Th. ermittelt hat, die Säure des Traubensaftes schneller, als den Zucker, wodurch die Beeren, bei gleichzeitiger Verdunstung des Wassers durch die vom Pilz getödtete Beerenhaut, dem Procentgehalt nach an Zucker wesentlich reicher, an Säure aber ärmer werden. Der grüne Pinselschimmel (***Penicillium glaucum***) wirkt dagegen in entgegengesetzter Weise, indem der Zuckergehalt bedeutend schneller vermindert wird, wie der Säuregehalt. (Allg. Weinz. 1888, 56 u. 62.) Derselbe über erfrorene Trauben und Frostgeschmack des Weines. (Weinbau 1887. No. 45.)

Bestandteile des Weines. A. M. Desmoulins bespricht die Untersuchung der Weine aus getrockneten Trauben. (Monit. vinic. 1887, 146.)

Derselbe teilt Versuche von F. Mengarini, über den Einfluss der Elektricität auf den Wein, mit. Diese Versuche ergaben keine für die Praxis günstigen Resultate. (l. c. No. 56, 222.)

J. Bersch: Der Rieslingwein und die Edelfäule. (Allg. Wein-Ztg. 1887, 154.) Derselbe giebt in einem Aufsatze über die Entstehung des Weines in chemischer Beziehung eine allgemeine Uebersicht der Bestandteile des Mostes, beziehungsweise des Weines in den verschiedenen Stadien der Entwicklung. (l. c. 194.)

Basile Tairoff macht Mitteilungen über den gegenwärtigen Stand der Wein- und Weinbaufrage im Kaukasus. Am Schlusse seiner Arbeit veröffentlicht Verf. die Resultate der Analysen von 16 kaukasischen Weinen. Wir müssen uns hier auf die Wiedergabe der Mittelwerte beschränken. Die Zahlen drücken Gramme in 100 cbcm Wein aus. — Spec. Gew. 0·9938, Alkohol 10·37, Extract 2·47, Mineralstoffe 0·26, freie Säure 0·499, fixe Säure 0·395, flüchtige Säure 0·084, Weinstein 0,114, freie Weissäure 0·026, Glycerin 0·84, Schwefelsäure 0·011, Phosphorsäure 0·039, Chlor 0·007, Gerb- und Farbstoff 0·59. (Weinl. 1887, 447 f. u. 457 f.)

Kulisch berichtet über die Resultate der Analyse von 41 Proben 1887er Rheingauer Mosten. Es ergaben sich folgende, von uns berechnete, Mittelzahlen: Säure als Weinsäure berechnet 1·05 g und Zucker 16·68 g in 100 cbcm. Das mittlere Mostgewicht, nach Oechsle bei 17·5° C. bestimmt, betrug 79·9°. Unter den Mosten waren an Traubensorten vertreten: Riesling, Oesterreicher, Traminer, Kleinberger, Spätburgunder und Frühburgunder und Portugieser. (Weinb. 1887, 413 f.)

Von 54 in Holland untersuchten französischen Rotweinen enthielten

15 mehr als 2 g pro Liter Kaliumsulfat. Es wurden gefunden u. a. 2·39 g, 2·50 g, 2·64 g, 2·87 g, 2·98 g und 4·70 g Kaliumsulfat pro Liter. (Revue internat. scient. et populaire des falsifications des denrées alimentaires.)

H. Struve berichtet über seine Erfahrungen bei Weinuntersuchungen und über das Auftreten des Bitterpilzes in Kachetiner Weisswein. (Allg. Wein-Ztg. 1887, 170.)

Nach Reitlechner und Weigelt zeigen alte Weine nach den bisherigen Analysen bezüglich ihrer Zusammensetzung folgendes Verhalten: 1. Der Alkoholgehalt ist in der Regel niedrig und scheint stetig zu sinken. 2. Der Extractgehalt ist ebenfalls verhältnismässig niedrig. 3. Der Gesamtsäuregehalt ist ein relativ hoher. 4. Der Gehalt an Weinstein erscheint in manchen Fällen beträchtlich gesteigert, in anderen ist er normal. 5. Gleiches gilt bezüglich des Schwefelsäuregehaltes. 6. Das Verhältnis des Alkohols zum Glycerin wechselt beträchtlich. „Soviel ist sicher, dass solche alte Weine jedenfalls keine besonders stärkenden oder wohlschmeckenden Weine sind, ihr einziger Wert liegt in ihrem Alter, in ihrer Seltenheit." (Weinb. 1887, 361 ff.)

Carl Amthor teilt die Analysen von 14 reinen Weinen aus Elsass-Lothringen mit. Das Verhältnis von Alkohol zu Glycerin schwankte von 100 : 13·2 bis 100 : 7·3. Nach Abzug der Gesamtsäure vom Extract blieb im Maximum 1·8626, im Minimum 0·9685, nach Abzug der fixen Säure 1·9826 und 1·0621. Das Verhältnis von Asche zu Extract schwankte von 1 : 8·38 bis 1 : 12·63; das der Phosphorsäure zur Asche von 1 : 5·33 bis 1 : 9·81. (Zeit. anal. Ch. **26**, 610.)

A. Theegarten und A. Naidenovitsch veröffentlichen die bei der Analyse von 51 bulgarischen Weinen erhaltenen Zahlenresultate. Die Gehalte an den einzelnen Bestandteilen schwankten, bei Alkohol von 7·07 Proc. bis 12·15 Proc., Extract 1·03 Proc. bis 4·95 Proc.[1]), Asche 0·10 bis 0·34 Proc., Zucker Spuren bis 2·27 Proc., Säure 0·35 Proc. bis 0·80 Proc. Das spec. Gew. betrug 0·9902 bis 1·0073. (Pharm. Z. f. Russ. **26**, 401.)

O. Schweissinger untersuchte eine grössere Anzahl von Ungarweinen. Die für herbe Ungarweine gefundenen analytischen Zahlen schwankten wie folgt: Alkohol 9—12 Proc., Extract 1·98—2·55 Proc., Zucker 0·13—0·30 Proc., freie Säure 0·63—0·75 Proc., Asche 0·12—0·20 Proc., Phosphorsäure 0·036 bis 0·062 Proc., Glycerin 0·87—1·25 Proc. (Pharm. C.-H. **8**, 134.)

E. Mach berichtet über die Zusammensetzung von 13 Capweinen, welche von Portele und Zabransky untersucht wurden. Die erhaltenen Zahlen bewegten sich innerhalb folgender Grenzen: Alkohol 12·33—17·89 Vol.-Proc., Gesamtsäure 0·23—0·75 Proc., Essigsäure 0·004—0·197 Proc., Gerbsäure 0·091—0·312 Proc.[2]), Extract 1·83—31·66 Proc., Zucker 1·79 bis 27·51 Proc.[3]), Asche 0·1385—0·760 Proc., Phosphorsäure 0·0266—0·1142 Proc., Procente, Phosphorsäure in der Asche 11·71—25·82. (Weinl. 1888, 124.)

[1]) Der betr. Wein enthielt noch 2·27 Zucker. — [2]) In 3 Weinen wurde die Gerbsäure bestimmt. D. Ref. — [3]) Der Zucker wurde in 4 Weinen bestimmt. D. Ref.

Bestimmungsmethoden. Ueber das Drehungsvermögen der Weine machen L. Portes, Tony-Garcin u. A. Mitteilungen im Monit. vinic. 1887, 146.

B. Haas giebt ein Verfahren an, um mittelst des Alkoholometers auch den Extractgehalt der Weine zu ermitteln. (Weinl. 1887, 265 ff.)

A. Lucas hat einen Säure-Bestimmungsapparat für Most und Wein construirt. (Deutsche Wein-Zeitung 1887, 415.)

H. Gayon teilt ein Verfahren zum Nachweis von Aldehyden in Alkoholen mit. Er benutzt dazu die bekannte rotviolette Färbung, welche die Aldehyde und Acetone mit einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung geben. Die Reaction soll sehr empfindlich werden, wenn man folgende Verhältnisse einhält: Wässerige Fuchsinlösung von $^1/_{1000}$ Gehalt 1000 cbcm, Saures schwefligsaures Natron von 30° B. 20 cbcm, conc. Salzsäure 10 cbcm, werden mit einander in der Weise gemischt, dass zuerst das Bisulfit in die Fuchsinlösung gegossen und etwa nach einer Stunde die Salzsäure hinzugefügt wird. Die Empfindlichkeit des Reagens, welches in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden muss, wächst in den ersten Tagen nach der Bereitung. Zur Ausführung der Prüfung werden 2 cbcm des auf ca. 50° verdünnten Alkohols mit 1 cbcm des Reagens geschüttelt. Bei Abwesenheit von Aldehyden bleibt das Gemenge farblos, im anderen Falle färbt sich die Flüssigkeit mehr oder weniger stark rot violett. Verf. gründet auf die Intensität der Färbung auch eine quantitative Bestimmung der Aldehyde in alkoholischen Flüssigkeiten. (Le moniteur vinicole 1887, 406.)

Arthur Bornträger bespricht in eingehender Weise die Bestimmung des Kaliumbitartrates in Weinhefen und Weinsteinen. (Rep. an. Chem. 1887, 550, 565, 581.)

Beschlüsse des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker, betreffend den Nachweis fremder Weinfarbstoffe, finden sich in: Schweiz. W. f. Pharm. **25**, 302.

Ueber die Bestimmung minimaler Kupfermengen im Wein machen E. Mach und K. Portele Mitteilungen. „Die zur Untersuchung bestimmten Weine (je 1 Lit.), Trester (200—300 g) wurden zunächst eingeäschert, was am besten in der Weise erfolgte, dass man die concentrirten Flüssigkeiten in gut glasirten Porcellantiegeln eintrocknete, dann schwach abrauchen liess, worauf die Porcellantiegel in hessische Tiegel eingesetzt und im Kohlenfeuer möglichst gut verascht wurden. Die noch kohlenhaltige Asche wurde mit Wasser benetzt, dann vorsichtig mit Königswasser ausgezogen, filtrirt und das Filtrat im Wasserbade unter wiederholtem Zusatz von etwas Wasssr sorgfältig eingedampft, um die freie Säure, speciell die Salzsäure vollkommen zu verjagen. Der Rückstand wurde mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, mit heissem Wasser aufgenommen, filtrirt, das Filtrat auf 80—90 cbcm gebracht und zu demselben eventuell noch soviel Salpetersäure zugesetzt, dass dasselbe noch ca. 0·6—0·8 cbcm einer Salpetersäure von der Dichte 1·2 enthielt, wie dies bei der Mansfeld'schen Kupferprobe (J. Post, Handbuch der chem.-techn. Analyse) vorgeschrieben ist.

Diese Flüssigkeit wurde in einer Platinschale einem Strome von 4 kleinen Sand'schen Elementen durch ca. 24 Stunden ausgesetzt, so dass nur eine ganz langsame Gasentwicklung stattfand. Als positive Elektrode wurde eine flache Platinspirale benützt, die 3—4 mm von der Platinschale entfernt gestellt wurde." Das elektrolytisch ausgefällte metallische Kupfer wurde nun mit wenigen Tropfen Salpetersäure gelöst, die Lösung im Wasserbade, zur vollkommenen Vertreibung der freien Säure, sorgfältig unter wiederholter Zugabe von Wasser zum Trocknen gebracht, hierauf in Wasser gelöst und die Lösung je nach dem mutmasslichen Kupfergehalte, der sich einigermaassen aus der Farbe des Rückstandes ergab, auf 10—250 cbcm zur kolorimetrischen Bestimmung mit Guajaktinctur verdünnt. Es wurde ein 60 proc. alkoholischer Guajakholzauszug benutzt, welchem eine wässerige Blausäurelösung so lange zugesetzt war, bis die Flüssigkeit deutlich nach Blausäure roch. (Weinl. 1887, 271.)

Ince schlägt zur Bestimmung der Salicylsäure im Wein folgendes Verfahren vor: „Es werden 210 cbcm Wein, den man mit 10 cbcm verd. Schwefelsäure angesäuert hat, destillirt. Die ersten 50 cbcm werden verworfen, während mit den zweiten und dritten 50 cbcm die Bestimmung ausgeführt wird. Als Reagens dient Eisenchlorid (spec. Gew. 1·001). Eine Normalsalicylsäurelösung, mit demselben Reagens behandelt, dient zum Vergleich der Farbenintensität. Da beim Destilliren nur der achte Teil der Salicylsäure ins Destillat übergeht, so ist das Product mit 7·69 zu multipliciren. Der Salicylsäuretiter wird aus 2·4 g Salicylsäure mit 1000 cbcm dest. Wasser dargestellt. 1 cbcm der Lösung entspricht 1 g Salicylsäure in 20 Unzen, wenn 210 cbcm Wein zur Untersuchung angewandt werden." (Repert. an. Chem. 1887, 703; nach: Pharm. Ztg. No. 76.)

E. Pollak liess Most vergären, und prüfte den erhaltenen Wein mittelst Diphenylaminlösung auf Salpetersäure. Unter 25 Naturweinen gaben 22 keine Blaufärbung; bei 2 Proben trat eine schwache bläuliche Färbung nach 10 Minuten, bei einer nach 5 Minuten ein. (Arch. Pharm. **15**, 372.)

T. Nakahama prüfte die zur Unterscheidung des Rotwein- und Heidelbeerfarbstoffes empfohlenen Reactionen und fand die Brechweinsteinlösung allein zur Erkennung des fremden Farbstoffes in Gemischen aus echtem Rotwein mit Heidelbeersaft oder Heidelbeerwein geeignet. Sehr geringer Heidelbeersaftzusatz liess sich jedoch damit nicht nachweisen. (l. c. 372.)

Gesetzgebung etc. Ein Entwurf eines Kunstweingesetzes für Ungarn findet sich in der Allg. Weinz. 1887. 154. —

Besprechungen der auf Wein bezüglichen Gesetzgebung Deutschlands und letztere betreffende Petitionen finden sich u. a. in Weinbau 1887. 247 ff., 329, 351. D. Weinz. 1887. No. 40 ff. u. No. 62. —

Rückstände und ihre Verwertung. Zur Herstellung von Weinhefe setzt man nach Gebrüder Patte und Emile Serrant in Paris dem durch Auspressen von etwa 115 kg Weintrauben gewonnenen Most, sobald die natürliche Gärung begonnen hat, etwa 400 g Catechu und 400 kg Glucose,

welche etwa 5 Proc. Dextrin enthält, hinzu und lässt den Gärprocess bei 25—30° C. verlaufen. Um den directen Zutritt der Luft zum Gärbottich zu hindern, ohne dem freien Entweichen der Kohlensäure Schranken zu setzen, bedeckt man den Gärbottich mit einem Deckel, welcher aus zwei Metallgeflechten und einer zwischen dieselben gelegten Lage gekämmter Baumwolle besteht. Als Hefenährsalze setzt man, was übrigens als im wesentlichen bekannt nicht mit patentirt ist, der Hefemaische Kalk und Ammoniaksalze der Weinsäure und Phosphorsäure zu (im Ganzen $^1/_2$ bis 1 kg auf 1000 kg Most). Die sich bei der Gärung bildende Hefe wird wie üblich gesammelt und gepresst. Sie soll die Bierhefe, welche die Erfinder nur als eine entartete natürliche Hefe ansehen, in allen Gärungsgewerben ersetzen. Man hat dabei stets auf das Einhalten einer Temperatur von 25—30° C. bei der Gärung und auf gute Filtration der in die Gärbottiche gelangenden Luft zu achten. Bei der Gärung mit Weinhefe soll sich im Gegensatz zur Bierhefe kein Isobutylalkohol bilden und demgemäs der gewonnene Spiritus frei sein von dem der Gegenwart von Isobutylalkohol zugeschriebenen trotz aller Reinigungsverfahren hartnäckig zurückbleibenden specifischen Geruche des Spiritus von 84·5° Tralles, welcher Geruch in dem aus Wein abdestillirten Alkohol nicht vorkommt. Der gewonnene Spiritus soll vielmehr dem letztgenannten Alkohol ähnlich sein und einen angenehmen Geruch und Geschmack besitzen. (D. P. 40321.)

Statistik.

Ueber die Erzeugung von Wein und Cider in Frankreich im Jahre 1886 wird berichtet, dass die Qualität der französischen Weine vom letzten Jahre im allgemeinen mittelmässig und ihr Alkoholgehalt ein schwacher war. Die Producenten haben diesem Uebelstand durch starken Zusatz von Zucker abzuhelfen gesucht, so zwar, dass die Menge des für diesen Zweck declarirten Zuckers zu Ende October 1886 sich bereits auf 27410000 kg belief. Aus der Tabelle über die Ein- und Ausfuhr von Wein für Frankreich seit dem Jahre 1876 ergiebt sich, dass im Jahre 1876 die Einfuhr 676000 hl, die Ausfuhr dagegen 3331000 hl betrug. — 1886 dagegen erreichte die Einfuhr von ausländischen Weinen nach Frankreich die Höhe von 10988418 hl, während die Ausfuhr 2832269 hl betrug.

Kunstweine aus Trestern und Rosinen wurden in ausgedehntem Maasse bereitet. Aus Trestern wurden 2688002 hl und aus getrockneten Rosinen 2812000 hl Wein dargestellt.

Die Gesamtproduction von Algier betrug 1560284 hl.

Die Erzeugung von Cider betrug in den ersten 11 Monaten des Jahres 1886 — 8300758 hl, gegen eine Gesamtproduction von 19955000 hl im Jahre 1885.

Einfuhr von Weinen nach Frankreich in 1886 für 488552871 Frcs. Zieht man die Ausfuhr von der Einfuhr ab, so bezahlte Frankreich dem Auslande nahezu 200 Millionen Francs. für im Inlande consumirten Wein.

(Weinlaube 1887, 230 nach „Bulletin de Statistique et de Législation comparée.“)

Die Weinernte des Jahres 1887 blieb um 730061 hl hinter jener des Jahres 1886 zurück und war um 10664042 hl geringer als der Durchschnitt der letzten 10 Jahre. Diese Verminderung bezieht sich auf 47 Departements. Unter diesen sind am meisten heimgesucht: Ain, Aude, Haute-Garonne, Loir-et-Cher, Loiret, Puy-de-Dôme, Pyrénées-Orientales und Saône-et-Loire. Diese Verminderung der Ernte wurde zum grossen Teile veranlasst durch die Ausbreitung der Verwüstungen durch die Phylloxera und Peronospera, welchen sich Frühjahrsfröste und andere Witterungsunbilden hinzugesellten. Dagegen zeigten 30 Departements eine Vermehrung der Production. Besonders merkbar war dieselbe in den Departements: Gard, Hérault, Maine-et-Loire, Marne, Meuse und Vósges. Es ist das eine Folge der Wiederherstellung der Weinberge im Süden und der günstigeren Temperaturverhältnisse, welche im Osten geherrscht haben. Die Qualität der Weine scheint etwas besser ausgefallen zu sein, als jene des Vorjahres, allein der Alkoholgehalt ist immer noch ein geringer; auch nimmt die Verwendung des Zuckers immer mehr zu.

Der Ausfall in der Production an Wein wurde zu einem grossen Teile gedeckt durch ausländische Weine, deren Einfuhr für die 11 ersten Monate des Jahres eine Zunahme von 1124000 hl gegen das Vorjahr zeigte. In dieser Zahl sind die spanischen Weine vertreten mit 6057000 hl, die italienischen Weine mit 2328000 hl, die portugiesischen Weine mit 731000 hl und die algierischen Weine mit 687000 hl. —

In Algier ist die mit Reben bepflanzte Fläche 1887 um 9021 ha gewachsen. Die Weinernte stieg 1887 auf 1902407 hl gegen 1569284 hl im Jahre 1886. Die in Algier mit Reben bepflanzte Gesamtfläche betrug 1887 — 78687 ha. — Die Production an Cider stieg 1887 auf 13436667 hl gegen 8300758 hl während der entsprechenden Periode des Vorjahres. In 59 Departements wird Cider producirt. (La vigne française 1888, 3).

Weinproduction, Wein-Ein- und Ausfuhr in Frankreich.

Jahr	Zahl der mit Reben bepflanzten Hektaren.	Weine aller Art		
		Production hl	Einfuhr hl	Ausfuhr hl
1877	2 346 497	56 405 000	707 000	3 102 000
1878	2 295 980	48 729 000	1 603 000	2 795 000
1879	2 241 477	25 770 000	2 938 000	3 047 000
1880	2 204 459	29 667 000	7 219 000	2 488 000
1881	2 699 923	34 139 000	7 859 000	2 572 000
1882	2 135 349	30 886 000	7 537 000	2 618 000
1883	2 095 927	36 029 000	8 980 000	3 093 000
1884	2 040 759	34 781 000	8 115 000	2 470 000
1885	1 990 586	28 536 000	8 182 000	2 580 000
1886	1 959 162	25 063 000	11 011 000	2 704 000
Mittel	2 201 006	35 000 000	6 413 000	2 747 000
1887	1 941 150	24 333 000	10 582 000	2 187 000
für die ersten 11 Monate				

(Moniteur vinicole 1888 No. 1, 2.)

Die Weinernte Oesterreichs 1887.

Niederösterreich	1 168 000 hl
Steiermark	724 000 „
Kärnten	200 „
Krain	212 000 „
Deutschtirol	250 000 „
Welschtirol	114 000 „
Vorarlberg	4 000 „
Böhmen	8 000 „
Mähren	201 000 „
Görz	62 000 „
Istrien	382 000 „
Dalmatien	1 585 000 „
Summa	4 669 200 hl

(Weinl. 1888. No. 14, 165.)

Die Gesamtmenge des im Jahre 1887 aus Dalmatien nach Deutschland ausgeführten Weins belief sich auf ungefähr 30 000 hl im Gesamtwerte von ca. 1 300 000 Mk. (l. c.)

Die Weinernte Spaniens wird für 1887 auf 28 Millionen Hektoliter geschätzt. (Weinl. 20, 177.)

In Italien betrug die Weinernte im Jahre 1887 — 31 425 000 hl gegen 35 564 900 hl im Jahre 1886. (Le moniteur vinicole 1887, 369.)

In Württemberg wurden 1887 auf 18 578 ha — 303 471 hl Wein erzielt. Der Gesamtwert der Lese wird auf 13 500 000 Mk. geschätzt. (Allg. Weinz. 1888, 40.)

Ueber den Weinbau im Kaukasus macht Basil Tacroff Mitteilungen. Die Weinberge nehmen im Kaukasus eine Fläche von insgesamt 115 000 ha ein, welche einen jährlichen Durchschnittsertrag von ca. 1 400 000 hl Wein liefern. (Weinb. 1887, 474 und 1888, 2.) J. Moritz.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Wein und Most in Fässern	555 497	112 235	535 220	201 275
„ Schaumwein in Flaschen	16 108	15 748	15 917	13 397
„ anderem Wein in Flaschen	7 075	46 947	7 419	45 105

XXIX. Bier.

1. Rohmaterialien.

Reinke fand in einem Brunnenwasser, das ausser Ammoniak, Salpetersäure und viel organischer Substanz viel *Sarcina* enthielt, schleimige Flimmerchen, die sich als Zooglöen von Sarcina erwiesen. Der Brunnen war nur 12 Fuss tief und befand sich in aufgeschüttetem Terrain; es musste

daher eine Wanderung der Sarcina durch eindringende Oberwässer angenommen werden. Ein darauf hin in einiger Entfernung gegrabener, 30 Fuss tiefer Brunnen lieferte ein reines Wasser, das keine der obigen schädlichen Bestandteile enthielt. Die zweckmässigere Abführung der Brauerei-Abwässer sowie sorgfältigere Pflasterung der Brauereihöfe scheint daher der Erwägung wert zu sein. Vielleicht hängt mit dem Auftreten derartiger Sarcina-Zooglöen das Langwerden des Weissbieres zusammen, da langes Weissbier stets eine beträchtliche Menge dieses Organismus aufweist. (Wochenschr. f. Br. 1887, 551.)

Eine nachträgliche Trübung des aus dem Brunnen klar zu Tag tretenden Wassers wird oft beobachtet; diese Trübung rührt von einem geringen Gehalt des Wassers an doppeltkohlensaurem Eisenoxydul her. Ein solches Wasser ist namentlich zum Mälzen zu verwerfen, da es das Malz unansehnlich macht. Es wird empfohlen, ein eisenoxydulhaltiges Wasser vor dem Gebrauch durch Brausen zu lüften und dadurch die Abscheidung des Eisenoxydhydrats zu beschleunigen. (Wochenschr. f. B. 1887, 1039.)

Ein zerlegbares Holzfass zum Transport und zur Conservirung von Hopfen von Gerngros & Frauenfeld in Nürnberg unterscheidet sich von einem gewöhnlichen Holzfasse dadurch, dass, um ein Auseinanderfallen der einzelnen Fassdauben beim Aufschlagen des Fasses zu verhüten, über je eine Hälfte der Dauben ein halber Reifen genagelt ist und der Boden aus zwei Teilen besteht. Durch eine Lösung von Schellack in Spiritus (Fassglasur) macht man das Fass luft- und wasserdicht. (D. P. 39 882.)

Zum Schwefeln und Trocknen des Hopfens führt H. Langhans in Fürth die mit Luft verdünnte und nach Bedarf erwärmte schweflige Säure in beständigem Kreislaufe durch Behälter, welche vollständig mit Hopfen gefüllt sind, und verdrängt dieselbe alsdann wieder durch Luft. Dieser Vorgang wiederholt sich abwechselnd in zwei Reihen von Gefässen. (D. P. 41965.)

Ein Längsscharnier für Hopfenbüchsen, um letztere besser zu schliessen, hat Meister in Schweinfurt construirt. Der Mantel der Hopfenbüchse besteht aus zwei halbcylindrischen Hälften, welche auf einer Seite durch das Scharnier bleibend vereinigt sind und auf der anderen Seite durch Schrauben verbunden werden. Bei dem Scharnier selbst greifen die Ränder der beiden Mantelhälften über einander, so dass der durch den eingestampften Hopfen ausgeübte innere Druck selbst die Dichtung am Scharnier begünstigt. (D. P. 38332).

Nach dem Aprilbericht 1887 von Schimmel & Co. in Leipzig wird Hopfenöl besonders für den Export gesucht. Das aus reinen Hopfenblüten destillirte Oel, welches leichter flüchtig und duftiger ist, wurde dem aus Hopfenmehl bereiteten durchweg vorgezogen. Das Verhältnis des Oeles zum Aroma des Hopfens stellt sich so, dass 600 g des reinen Hopfenöls einem Quantum von 100 kg prima eingeschwefeltem bayerischen Hopfen entsprechen.

Reinke rät Vorsicht beim Einkauf von conservirtem Hopfen an. Oefters

steht der Büchsenhopfen hinsichtlich seines Ursprungs nicht sehr hoch, oder aber es wurde russiger Hopfen verwandt, oder der Hopfen wurde zu feucht und zu stark geschwefelt conservirt. (Wochenschr. f. Br. 1887, 898.)

Hayduck hat aus dem Hopfen drei Harze abgeschieden, zwei weiche und ein festes. Der Hopfen wurde völlig mit Aether extrahirt, das Extract, welches nach Entfernung des Aethers verblieb, wurde in Alkohol aufgelöst; hierbei blieb ein weisses Wachs im Rückstande, welches im Hopfen in sehr grosser Menge vorhanden ist und für die Bierbrauerei von keiner Bedeutung ist. Die alkoholische Lösung wurde dann mit essigsaurem Blei versetzt. Hierbei entstand ein Niederschlag, der von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt, sorgfältig mit Alkohol ausgewaschen und nachher in Alkohol verteilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Aus der vom Schwefelblei getrennten alkoholischen Lösung wurde schliesslich ein weiches Harz gewonnen. Das Filtrat wurde nach Entfernung des Alkohols mit Petroleumäther behandelt, der ein zweites weiches Harz auszog; im Rückstand blieb ein festes Harz, welches in Petroleumäther unlöslich, aber in Aether und Alkohol löslich war. Die beiden Weichharze geben, in ätherischer Lösung mit Kupfervitriollösung geschüttelt, eine in Aether lösliche Kupferverbindung, die das feste Harz nicht giebt. Die drei Harze zeigen das Verhalten schwacher Säuren. Für die antiseptische Wirkung kommen nur die beiden Weichharze in Betracht, besonders zeigt das durch Blei fällbare Weichharz eine eminent antiseptische Wirkung. (Wochenschr. f. Br. 1887, 397.)

Als neue Hopfenschädlinge haben sich die Raupe des Kirschspanners (*Biston hirtaria*, *Geometra hirtaria*), sowie die Hopfenblattlaus erwiesen. Gegen Beide wird Bespritzen der Hopfenpflanze mit Seifenlösung empfohlen. (Wochenschr. f. Br. 1887, 871.)

Ueber die Beschaffenheit und Verarbeitung 1887er Gersten berichtet Reinke. (Wochenschr. f. Br. 1887, 95.)

Ueber Gerstenanbauversuche mit Saatgut verschiedenen Ursprungs teilt Märcker seine Erfahrungen mit. (Wochenschr. f. Br. 1887, 938.)

Ueber die erste mährische Gestenausstellung und die dabei prämiirten Gerstensorten s. Wochenschr. f. Br. 1888, 427.

Ueber die Prüfung verschiedener Gerstensorten berichtet von Liebenberg. (Wochenschr. f. Br. 1887, 1017.)

Ueber die Schwefelung der Gerste berichtet H. Eckenroth in der Chem. Z. 1887, No. 8. Die Untersuchung der geschwefelten Gerste erfolgt in derselben Weise, wie die des geschwefelten Hopfens. Besonders schädlich wirkt die Schwefelung auf die Keimkraft der Gerste; über 10 Proc. der Körner blieben darnach aus.

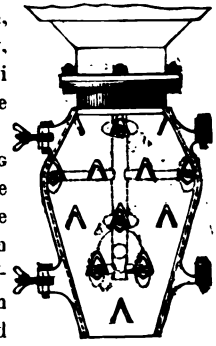
2. Mälzerei.

Bröker in Neuss a. Rh. hat eine Getreide-Sortir- und Reinigungsmaschine angegeben (D. P. 38901).

Der selbstthätige Waschapparat für Gerste von der Maschinen-

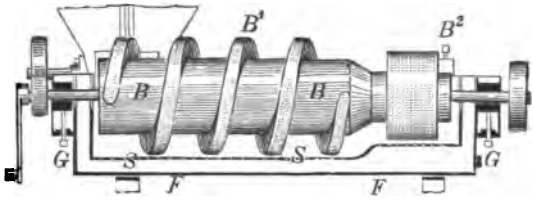
fabrik Germania in Chemnitz wird unter dem Halse des Quellstocks, aus welchem sich die gequellte Gerste entleert, angebracht; derselbe besteht aus einem Gehäuse mit dachförmigen Querleisten und unter denselben mündenden Rohrleitungen mit Spritzblechen, durch welche, während die Gerste den Apparat passirt, Wasser eingespritzt wird. Der Apparat arbeitet bei regelmässiger Zufuhr von Wasser und Gerste ohne jede motorische Kraft. (D. P. 38591; Fig. 189.)

Fig. 189.



Die Gerstenwaschmaschine von F. W. Hering & Co. in Osterfeld bei Halle besteht aus einem Troge *F*, einer Siebrinne *S* und einer Bürstenwelle *B*, welche die Gerste unter Wasser bearbeitet. Neu ist die in Form einer Schraubenlinie angeordnete Bürste B^1, die Aufhängung der Siebrinne mittelst Bügelschrauben B^2, um die Siebrinne ohne Störung des Betriebes heben und senken zu können, und die Lagerung der Welle in Gleitlagern *G*, welche das Heben und Senken der Welle unabhängig von der Höhenlage der Siebrinne ermöglicht. (D. P. 37976.)

Fig. 190.



Der pneumatische Keimapparat von Weinig in Hanau besteht aus einer grösseren Anzahl neben einander liegender Kammern, deren oberer Abschluss durch die Keimhorden gebildet wird, derart, dass eine einzige langgestreckte Keimfläche entsteht, über welche ein Weinig'scher Malzwender (D. P. 6825) sich bewegt. Die Keimhorden sind durch Dichtungsstreifen oder mit Sand oder Wasser gefüllte Rinnen gegen die unter ihnen liegenden Kammern abgedichtet und laufen mit Rädern auf Schienen, welche durch Wellen mit Excentern gehoben und gesenkt werden, so dass man die Horden von einer Kammer zur anderen fortbewegen kann. Mittelst eines Exhaustors wird in bekannter Weise durch die auf den Keimhorden liegende keimende Gerste Luft gesaugt. (D. P. 41560)

Rührwerk für einen Tellerapparat zum Keimenlassen und Trocknen von Malz von Free in Boston. (D. P. 41523.)

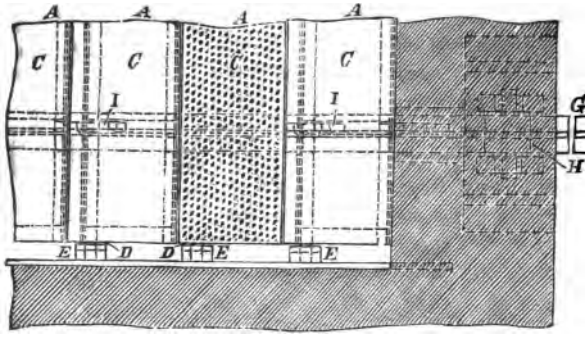
Eine rotirende Malzdarre hat Kreps in Antwerpen erfunden. Eine grosse, horizontal rotirende Darrtrommel ist in ihrem axialen Teile von einem Bündel Heizrohre durchzogen und enthält in ihrem peripherischen Teile eine sehr grosse Anzahl radial angeordneter, nur durch schmale spaltförmige Räume getrennter, schmaler Behälter aus Drahtgeflecht (Sectoren), welche das Malz aufnehmen. Die von den Heizrohren ausstralende Wärme soll das Malz in sämtlichen Sectoren gleichmässig durchdringen. (D.P. 39786.)

Bei Ausführung derselben in grösserem Maassstabe, z. B. bei einer

Hordenfläche von 50 qm, geben Ed. Mayer & Co. in Ulm ihrer Doppel-Darre für Braumalz-Röstung[1]) ein besonderes Gewölbe und Rauchröhren und ersetzen die Feuerzüge durch eiserne mit Chamottesteinen ausgemauerte Feuerzüge. (D. P. 41541.)

Eine Malzdarre mit Stürz- oder Jalousie-Boden ist F. Kohler und W. A. Chambers in St. Louis patentirt. Die mit durchlochten Blechen *C* versehenen Teile *A* des Jalousiebodens sind an einer Längskante drehbar durch Stifte *D* in den Lagern *E* aufgehängt und werden durch Arme oder Daumen *I* der auf Rollen *H* laufenden Stangen *G* bewegt, welche durch Zahnstangen und Getriebe in Bewegung versetzt werden. (D. P. 42895.)

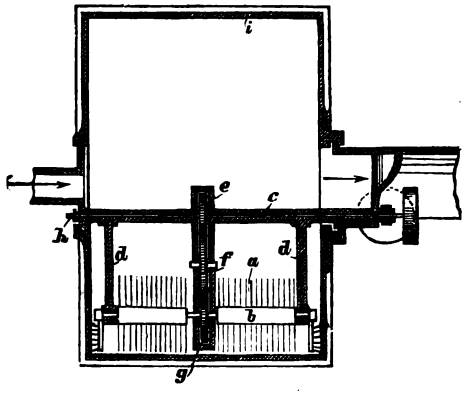
Fig. 191.



Milne in Aberdeen hat eine selbstthätige Entleerungsvorrichtung für Apparate zum Darren von Malz, Trocknen von Getreide, Sämereien u. dergl. angegeben. (D. P. 40314.)

Der Trockencylinder zum Darren und Kühlen von Malz von Wiesebrock in New-York ist im Innern mit einem Flügel- oder Bürstenwerk *a* versehen, dessen Welle *b*, von einer hohlen Welle *c* vermittelst der Arme *d* getragen, die Drehung durch Räderübersetzung *e f g* von einer Welle *h* aus erhält, die durch die hohle Welle *c* geht. Durch die Drehung der Flügel oder Bürsten, sowie durch die Drehung des Cylinders *i* wird das zu bearbeitende Material erfasst, umgerührt und in die Höhe geworfen, während zugleich die Fläche des Cylinders rein erhalten wird. (D. P. 42130.)

Fig. 192.

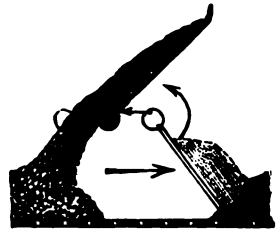


[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 323.

Die Gliederheizung für Darr- und Trockeneinrichtungen von J. Bayer in München ist, um sie auch auf bereits bestehenden Darren mit über einander liegenden Horden anbringen zu können, durch einen U-förmigen liegenden von Luftheizrohren durchsetzten Feuergascanal ersetzt. (D. P. 39 604.)

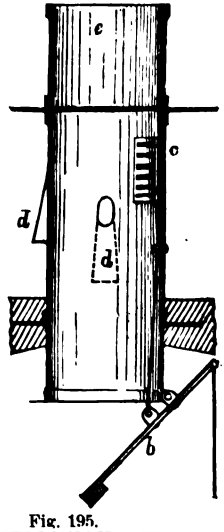
Joh. Schaefer Söhne in Crefeld haben einen Wendeapparat für Malz und ähnliche Materialien construirt, bei welchem eine mittelst einer Welle in Laufwagen drehbar gelagerte Schaufel selbstthätig periodisch vor und unter das Malz geschoben, alsdann nach aufwärts gedreht und gleichzeitig um einen Teil des Vorschubes wieder zurückgeschoben wird, so dass das Malz in umgekehrter Schichtenlage nach rückwärts über die Welle abgleitet, worauf die Schaufel bei stillstehender Welle wieder auf die Horde herabgesenkt und nun wieder vorgeschoben wird.

Fig. 193.



Bezüglich der Ventilation und Luftzuführung sind mehrfache Neuerungen zu verzeichnen:

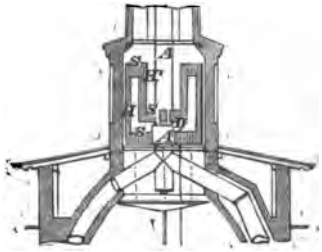
Fig. 194.



Um dem Grünmalz auf der oberen Darrhorde zum Vordarren bei niedriger Temperatur grössere Mengen kalter Luft zuzuführen, leiten nach W. Stavenhagen in Halle Rohre mit einer Klappe *b*, einer Jalousie *c* und Düsen *d* Luft durch die s. g. Sau bis unter die untere Horde. Beim Gebrauch dieser Rohre entfernt man von den Stellen, wo sie unter die Horde stossen, das Malz und setzt auf jede der freiwerdenden Stellen einen beweglichen Aufsatz *e*, schliesst die Jalousie und öffnet die Klappe. Nach dem Vordarren des Grünmalzes werden die Rohre wieder vollständig ausser Thätigkeit gesetzt. Die Düsen *d* verstärken den Luftzug. (D. P. 38525.)

Um durch Erhitzung der Luft im Schornstein der Darre den Zug zu verstärken, umgiebt Witschel in Breslau das zu diesem Zwecke bereits übliche Rauchrohr *A* mit einem Heizapparat, bestehend aus zwei doppelwandigen Mantelcylindern *H H*, welche oben unter einander und unten mit dem Rauchrohre durch Stutzen *S* verbunden sind. Durch Schliessen einer Drosselklappe *D* im Rauchrohre zwischen den beiden Verbindungsstutzen werden die Feuergase gezwungen, die Mantelcylinder zu durchziehen und so die aus der Darre abziehende Luft stark zu erhitzen. Durch eine besondere kleinere Feuerung können bei Bedarf dem Heiz-

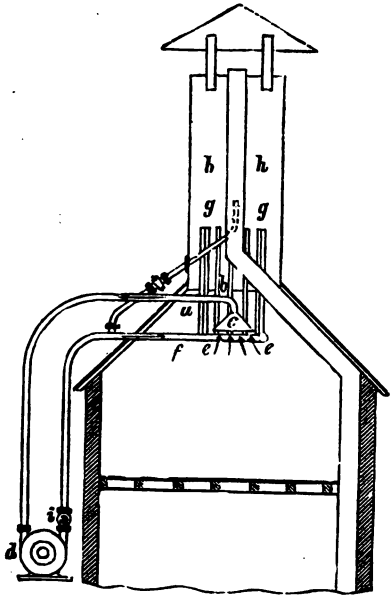
Fig. 195.



apparate Feuergase zugeführt werden, welche noch die volle Höhe der Verbrennungstemperatur zeigen und daher stärker wirken als die bereits teilweise abgekühlten Feuergase der Hauptfeuerung. (D. P. 41971.)

Völckner in Wien ordnet oberhalb der Schwelkhorde eine Luftmischkammer an, welche mit der Röstkammer, d. i. dem Raum über der Darrhorde, durch ein centrales verticales Rohr und mit dem Heizraum durch einen Canal in der Wand der Darre verbunden ist. Ferner sind unterhalb der Schwelkhorde weite überdeckte Abzugscanäle angebracht, welche mit einem Exhaustor in Verbindung stehen. (D. P. 40104.)

Fig. 196.



Carl Enke in Schkeudnitz bei Leipzig verstärkt den Luftzug bei Darren in folgender Weise (Fig. 196): Durch ein Rohr *a* in der Oberhorde *b*, welches in einem nach unten sich erweiternden Trichter *c* endigt, wird ein Teil der Luft in der Oberhorde angesaugt und einer Compressionsvorrichtung oder einem Ventilator *d* zugeführt, von hier durch eine Rohrleitung *f* in einen über der Oberhorde angebrachten Ring *e* und von diesem in eine beliebige Anzahl dünner Rohre *g* gedrückt, welche auf ungefähr $^1/_2$ m in den Dunstschlot *h* hineinragen und entweder senkrecht oder zu den Wandungen des Dunstschlotes etwas geneigt stehen, so dass sie einen sich nach oben erweiternden Ring bilden. Zwischen der Saugleitung *a* und dem Druckrohr *f* ist ein Regulirventil *i* eingeschaltet. (D. P. 42974.)

Ad. Behr in Cöthen bringt an seiner Luftzuführungs-Vorrichtung[1]) zur Verteilung der Luft in der rotirenden Keim- und Darrtrommel Rohre an, welche in siebartig durchbrochene Kasten ausmünden; oder aber die Luftzuführungsrohre sind mit Schlitzen, Kugelventilen, Schutzblechen und Reinigungsschiebern versehen, welche das Eindringen von Getreidekörnern verhüten und eine bequeme Reinigung gestatten, oder es sind Scheidewände im Luftzuführungsrohre mit einem Klappenventil von fast der ganzen Länge des Rohres angeordnet. (D. P. 42269).

Diese Vorrichtungen hat Behr dahin vervollständigt, dass er noch Wasserkühl- resp. Heizvorrichtungen an den Keim- und Darrapparaten für

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 306.

mechanische Malzbereitung anbrachte. Die Kühlvorrichtungen sind an den mehrteiligen rotirenden Keimapparaten angebracht. Es sind sowol die äusseren Wandungen als auch die radialen Scheidewände zwischen den einzelnen Abteilungen doppelwandig hergestellt und mit geeigneten Zu- und Ableitungsrohren für das Kühlwasser versehen. Bei den Darrapparaten soll warmes Wasser durch die in gleicher Weise angeordneten Doppelwandungen geleitet werden. (D. P. 42505).

Hierbei war jedoch die Regulirung der Luftzufuhr nicht genug berücksichtigt worden. Behr combinirte daher mit seinen rotirenden Keim- und Darrapparaten noch eine Vorrichtung zur Verteilung der Luft, die in folgender Weise zur Wirkung gelangt: Um in der rotirenden Keim- oder Darrtrommel die zum Keimen der Gerste oder zum Darren des Malzes erforderliche Luft durch die Schlitzrohre *S* (Fig. 197) derart einzuleiten, dass sie das stets unten lagernde Getreide durchdringen muss, müssen die Schlitz- oder Luftrohre, sobald sie bei der Drehung der Trommel die oberen Lagen einnehmen, verschlossen werden. Statt der selbstthätigen Ventile ist an jeder Seite der Trommel ein Luftverteiler *W* angebracht, Fig. 198. Ein solcher bildet eine Büchse, in welche die vier Luftverteilungsrohre *R* und das Zuführungsrohr *T* einmünden. In der Büchse dreht sich, leicht an der Wandung schleifend, ein Ring *v* mit Speichen *s*, Welle *x*, Gewicht *u* und einem Ausschnitt *a*, welcher an einem Ende der Trommel unten, am anderen oben liegt und die Verbindung stets auf das untere oder obere Rohr beschränkt, da das Gewicht *u* dem Ringe *v* trotz der Drehung der Trommel seine bestimmte Lage wahrt. (D. P. 42776).

Fig. 197.

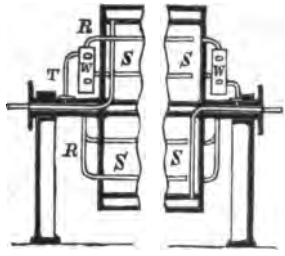
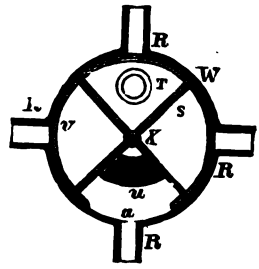


Fig. 198.



Bei dem Malzwender von C. Hasemann in Berlin wird der Antrieb für die Malzwenderwelle und die die Welle tragende Laufkatze durch eine endlose Gliederkette bewirkt, welche über zwei Daumenräder läuft. Das Uebersetzungsverhältnis dieser Räder ist so gewählt, dass beim Abwälzen der Gliederkette ausser der rotirenden Bewegung der Wenderwelle noch eine langsame Verschiebung der Laufkatze stattfindet. Für die Unterhorde ist die Aufhängung der Wenderwelle an beweglichen Schwingen vorgesehen. Diese Aufhängung gestattet bei auftretenden Widerständen ein Zurückbleiben, bezw. ein Abheben der Wendeschaufeln. (D. P. 42069.)

G. Reininghaus in Mainz bringt unter dem auf der Darrhorde hin- und herlaufenden Wender einen mit demselben sich bewegenden Auffangskasten für die abgelösten Malzkeime an. (D. P. 41539).

Die Hauptteile der Malz-Entkeimungsmaschine von Rössler in Aibling und Reinhard in München sind zwei Reinigungscylinder und ein Exhaustor. In dem oberen Cylinder rotirt eine Welle mit teilweise schräg, teilweise gerade angesetzten flachen Rührarmen *a b*. Das durch den Einschüttrumpf *E* zugeführte Malz staut sich vor den geraden Rührarmen und wird von den schräg gestellten Armen kräftig bearbeitet, so dass es schnell von den Keimen befreit wird. Der zweite Cylinder ist mit einem schraubenförmig gewundenen Bandeisen *B* als Rührvorrichtung versehen. Die Cylinder bestehen in ihrer oberen Hälfte aus Siebblech, in der unteren aus parallel gespanntem Draht, und zwar besitzt der obere Draht konischen Querschnitt, um das Durchfallen der Malzkeime zu erleichtern. Beim Verlassen der Maschine wird das entkeimte Malz durch den Exhaustor völlig von Staubteilchen befreit. (D. P. 40755.)

Fig. 199.

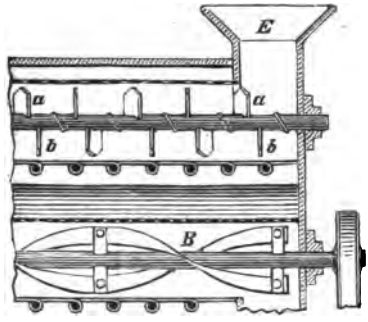
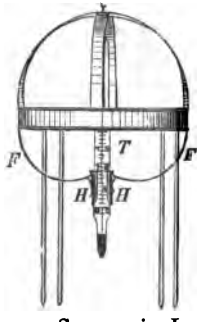


Fig. 200.



C. Koch in Wismar hat einen Thermometerhalter zum Gebrauch für Malz-Tennen, Darren und ähnliche Zwecke construirt, dessen unterer Teil *T* durch zwei federnde Halter *HF* unverrückbar fest in seiner centralen Lage gehalten wird, so dass das in dem Gestelle aufgehängte Thermometer beim Umwerfen des Gestelles, was bei der Benutzung auf der Malztenne leicht vorkommen kann, sicher vor dem Zerbrechen der Quecksilberkugel geschützt ist. (D. P. 39883).

Sommer in Landshut combinirt eine Malz-Entkeimungsvorrichtung mit einem Windsaugkasten und einer Malz-Putztrommel. (D. P. 41528).

Ueber die Bereitung von Farbmalz äussert sich Lintner. Will man ein blass abgedarrtes Malz haben, so muss man das von der Tenne kommende Grünmalz in einem kräftigen Luftstrom bei 20—30° R. trocknen, bis der Mehlkörper völlig erhärtet ist und die Wurzelkeime sich von den Körnern vollständig abreiben lassen. Dieses so vorbereitete Malz lässt sich dann auf 40—80° R. erwärmen, ohne dass eine Bräunung des Mehlkörpers eintritt. Ein braun abgedarrtes Malz, d. h. ein Malz mit mehr oder minder braun gefärbten Bruchflächen, entsteht, wenn unvollständig ausgetrocknetes Malz verhältnismässig rasch über 55° R erhitzt und abgedarrt wird. Der Grad der Bräunung wird dabei bedingt durch den Feuchtigkeitsgrad, den das Malz noch über jener Temperaturgrenze besitzt. Selbstverständlich darf der Feuchtigkeitsrest nicht mehr so gross sein, dass er zur Glasmalzbildung Veranlassung geben könnte. Ein gewisser Wassergehalt ist zur Bräunung

des Malzes, und zwar des Mehlkörpers unbedingt nötig. Man kann auf diese Weise ein Malz erzeugen, dessen Körner einen dunkelbraunen Mehlkörper zeigen, dessen Hülsen aber nahezu strohgelb sind. Man kann mit einem solchen Malze den Charakter eines Malzes, wenn derselbe zur Darstellung eines bayrischen Bieres zu licht ausgefallen ist, wesentlich verbessern, ohne letzterem einen brenzlichen Nebengeschmack zu verleihen; im Gegenteil wird es das Malzaroma erhöhen und die Vollmundigkeit des betreffenden Bieres vermehren. (Z. f. ges. Brauw. 1887, No. 22.)

Die Frage: Soll das Malz im Hellen oder im Dunkeln wachsen? lässt sich auf Grund der Arbeiten von Haberland,, Poucher und Richter dahin beantworten: In der Regel im Dunkeln. Während man in der Brennerei meist aus Mangel an Mälzereiraum genötigt ist, rascher und folglich bei höherer Temperatur, etwa bei 12—14° R zu mälzen, ist es für Brauereizwecke erforderlich, den physiologischen Process des Keimens bei einer verhältnismässig niederen Temperatur, etwa bei 8—10° R. vor sich gehen zu lassen. Um letzteren Wärmegrad herzustellen, ist es öfter nötig, die Temperatur zu drücken, als zu steigern. Licht, als physikalisch und physiologisch gleichwertig mit Wärme, vermehrt insbesondere bei warmer Jahreszeit die Schwierigkeiten, mit welchen man beim Mälzen zu kämpfen hat. Mit wachsender Aussentemperatur ist Lichtabschluss nötig, will man eine gleichmässig niedere Temperatur auf der Tenne einhalten; Lichtzutritt würde die Keimung zu sehr erregen. Ein Irrtum ist es, wenn man die Fensteröffnungen des Malzkellers mit farbigem, grünem oder blauem Glase versieht und sich hiervon Begünstigung des Keimprocesses verspricht. Eine solche ist ausgeschlossen, da die keimenden Pflanzen infolge des fehlenden Chlorophylls verschiedenartigem Lichte gegenüber sich vollständig gleich verhalten und nur die auf diese Art erreichte Dämpfung des Lichtes von günstiger Wirkung sein kann. (Wochenschr. f. Br. 1887, 141.)

F. Faulkner und W. Virtue untersuchten die Einflüsse, die eine Veränderung der Eigenschaften einer Würze während des Maischens verursachen können. Solche sind: 1. Die Maischtemperatur und Maischdauer; 2. Die Concentration der Würze; 3. Der Säuregehalt im Malz; 4. Die karamelisirten Bestandteile des Malzes; 5. Die Malzkeime und 6. Die Maischtreber. (Wochenschr. f. Br. 1887, 638.)

3. Brauen und Kühlen.

Schrotmühle mit mehreren übereinanderliegenden, verschieden gelochten Scheiben von Baum & Hirsch (D. P. 39536).

Lipps in Dresden wäscht das Malz etwa eine halbe Stunde vor dem Verschroten in einem Apparate mit Rührwerk und selbstthätig sich drehenden Anschwänzsiebröhren, um den anhaftenden Staub und Schimmel gründlich zu entfernen. Hierbei quillt das Malz gleichzeitig auf und liefert infolge dessen beim Schroten ein feines Schrot und keine zersplitterten Hülsen. Die Entfernung des Schimmels hält die Hefe rein und soll den Geschmack

des Bieres veredeln. (D. P. 39117.) (Letzteres mag wol seine Richtigkeit haben; wie jedoch die Schimmelsporen, die doch während des Sudprocesses sämtlich durch Kochen getötet werden, ohne dieses Waschen des Malzes einen Einfluss auf die Qualität der Hefe haben sollen, ist nicht recht einleuchtend. D. Ref.)

Eine neue Maischmethode mit überhitztem Malzschrot, die speciell für Brauereien, die nach dem Infusionsverfahren arbeiten, wichtig werden kann, hat Ch. Clinch angegeben (D. P. 42661). Clinch erwärmt das zerkleinerte Malz, bevor es gemaischt wird, so dass die Temperatur des Wassers im Maischbottich durch die Einführung des Malzes nicht erniedrigt wird. Um eine Caramelisirung des Malzschrotes oder eine Bräunung des Malzes, die eintreten würden, wollte man das Malz durch erhitzte Cylinder gehen lassen, zu vermeiden, verfährt man bei dem Erhitzen des Schrotes derart, dass man durch letzteres vermittelst eines Blasebalges überhitzte Luft treibt. Die ganze Schüttung soll auf diese Weise innerhalb zwei Stunden auf eine Temperatur von 52—59° R. gebracht und vermöge ihres schlechten Wärmeleitungsvermögens auch lange auf dieser Temperatur gehalten werden können. Man kann sonach mit Wasser einmaischen, welches gerade die Maisch-Anfangstemperatur besitzt und keine höhere, was der Fall sein würde, wollte man kaltes Malzschrot einteigen. Clinch meint, dieser Umstand sei auf die Extraction der löslichen Eiweissstoffe von ermormer Bedeutung und habe auf die Hefeproduction den grössten Einfluss. Ferner sollen nach dem neuen Brauverfahren die sogenannten „trägen", d. i. nicht gärungsfähigen Kohlehydrate ebenfalls durch Diastase in Zucker übergeführt werden. Schliesslich sollen die Würzen aus erhitztem Malzschrot eine ausserordentliche schaumhaltende Kraft entwickeln, die sich auch auf das hierauf entstehende Bier überträgt. (Wochenschr. f. Br. 1887, 833.)

Der Apparat zum Durchrühren und Kochen mittelst directen Dampfes von Krammer in Leipzig besteht aus einem in einem Spurlager gelagerten und durch eine Stopfbüchse mit dem Dampfzuleitungsrohr drehbar verbundenen centralen Dampfrohre, vier Zweigröhren mit seitlich gebogenen Ausflussspitzen und Rührarmen, welche nur wenig vom Boden des Kochgefässes abstehen. Der aus den Zweigröhren unter Druck austretende Dampf setzt durch Reactionskraft den Apparat in Umdrehung und erhitzt zugleich die Flüssigkeit. (D. P. 38151.)

Die Dampfkochung der Maische und Würze lässt sich nach Goslich auch für solche dunkle Biere anwenden, welche den Charakter eines Münchener, Nürnberger oder Kulmbacher Bieres bekommen sollen, wenn man den Dampf in einem vom Kessel getrennten Apparat auf 200° C. überhitzt. (Wochenschr. f. Br. 1887, 530.)

Ueber die Verwendung des überhitzten Wasserdampfes in der Industrie schreibt Ramdohr in der Wochenschr. f. Br. 1887, 873.

Ueber einen Heizversuch mit einer Pest'schen Dampfbraupfanne berichtet Goslich. Es ergab sich, dass beim Verbrauen von 1500 Ctr.

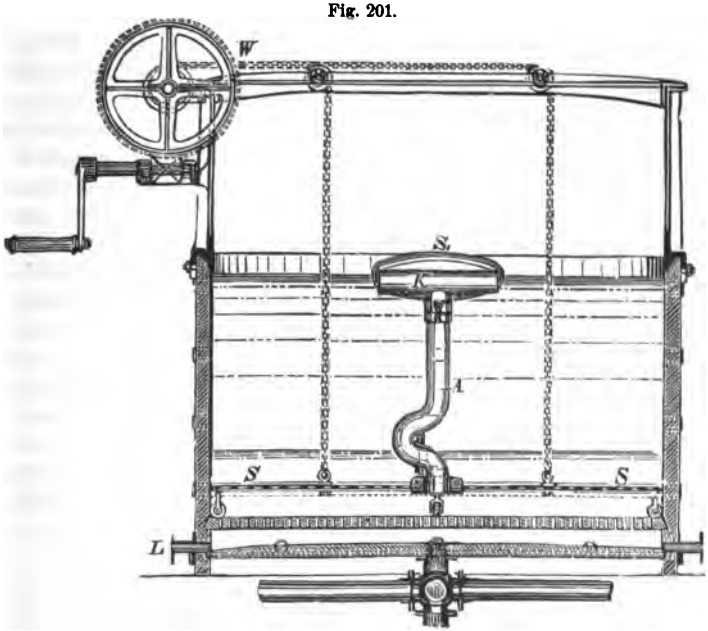
Malz durch Dampfkochung jährlich 712 ℳ., bei schlechter Feueranlage über 1200 ℳ. gespart werden gegenüber dem Kochen mit directem Feuer. (Wochenschr. f. Br. 1887, 346.)

Nach Dworsky empfiehlt es sich, bei Dampfbetrieb auf 3 Maischen zu arbeiten, während für Handbrauereien 2 Maischen genügen. (Allg. Z. f. Bierbr. u. Malzf. No. 41.)

Eine Würzepfanne mit Circulationsrohr hat Welz gebaut. In der Mitte der Pfanne ist ein weites Rohr an einer Kette schwebend eingehängt. Unten erweitert sich das Rohr trichterförmig und hat hier verschiedene grosse Löcher. In der Mitte über der Feuerbrücke wird die Würze am stärksten erwärmt; dadurch steigt sie in dem Rohr auf, fliesst oben über und saugt kältere Flüssigkeit unten ein. Die ganze Flüssigkeit wird sich also in lebhafter Bewegung von unten nach oben befinden. Ausserdem wird das Rohr ein Ueberkochen über die Pfannenränder vermeiden. (Wochenschrift f. Br. 1887, 565.)

Nach Goslich besteht der Fehler aller Maischpfannen erstens in einem zu grossen Rost im Verhältnis zur Heizfläche und zweitens in einer zu kleinen Heizfläche im Verhältnis zum Inhalt der Pfannen. Er verlangt Maisch- und Würzepfannen, die 6 bis 7 mal so lang als breit sind, mit einem entsprechend kleinen Planrost. (Wochenschr. f. Br. 1887, 400.)

Fig. 201.



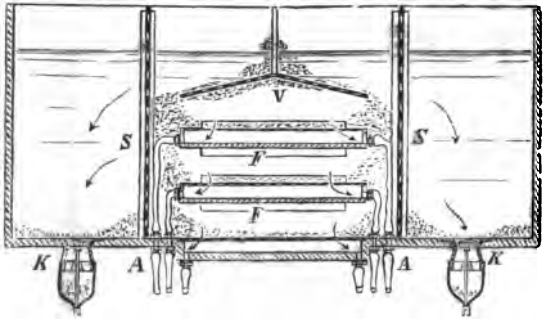
Der Läuterbottich von Hackmann in Mellrichstadt (Fig. 201) besitzt einen zweiten Siebboden *S*, welcher mittelst Windevorrichtung *W* in den

Bottich eingesenkt wird, sobald das Abläutern beginnen soll. Derselbe nimmt hierbei die in der Würze schwimmenden Treber mit abwärts, so dass sie sich schliesslich zwischen beiden Siebböden befinden. Um nun stets die oberen Schichten der Würze durch die Treber abzuleiten, ist der Siebboden mit einem drehbaren Ablaufrohr *A* mit Siebkopf *K* und Schwimmer S_1 versehen, welch' letzterer den Siebkopf stets an der Oberfläche der Würze hält. Zur Auflockerung wird durch die Treber von Zeit zu Zeit aus Luftrohr *L* comprimirte Luft getrieben. (D. P. 38516.)

Nach D. P. 39468 zieht Hackmann die Bierwürze mittelst mehrerer Decantirhähne oberschichtig ab und lässt sie dann zur völligen Klärung noch durch ein Nebenfilter mit einer kleineren Menge Treber gehen, in dem sie durch radial verteilte Siebrohre gleichmässig über dieselben verteilt wird. Die Decantirhähne können durch ein in einer Stopfbüchse vertical verschiebbares, allmälig immer tiefer in die klare Würze eingesenktes Heberrohr ersetzt werden, welches man zweckmässig mit einem siebartig durchlochten Schwimmerkasten versieht, um die abgesetzte Würze beim Decantiren nicht wieder aufzurühren.

Speciell zur Beseitigung des lästigen Unterteiges unter dem Senkboden hat derselbe Fabrikant eine besondere Seih- und Filtrirvorrichtung an den Läuterbottichen angebracht: Ein länglich viereckiger Läuterbottich ist durch zwei verticale grobmaschige Siebe *S S* in drei Abteilungen zerlegt. In der mittleren derselben sind über einander mehrere flache, mit feingelochtem Siebblech belegte Filtrirkasten *F* angeordnet, aus welchen Ablaufschläuche *A* durch den Boden des Bottichs führen. Ferner liegt über dem obersten Filtrirkasten ein dachförmiges Verteilungssieb *V*. Die über das letztere verteilte Würze lässt die Treber in der mittleren Abteilung zurück, indem sie sich in die beiden seitlichen Abteilungen ergiesst und hier den grössten Teil des sog. Teiges am Boden absetzt, sowie alsdann, hierdurch teilweise geklärt, durch die Treberschicht in die Filtrirkasten filtrirt und aus diesen abfliesst. Der abgesetzte Teig wird durch mit Filtrirbeuteln verbundene Kegelventile *K* abgelassen. (D. P. 42508.)

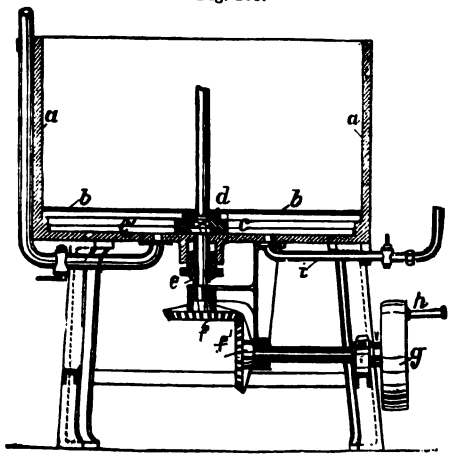
Fig. 202.



Dasselbe bezweckt der Abläuterbottich von St. Heymann und W. Klingbeil in Eydtkuhnen. Der Läuterbottich *a* ist am Boden mit einer Verstärkung zur Auflage für den in Viertelkreise geteilten Läuterboden *b* versehen. Am Boden des Bottichs *a* befindet sich ein aus einer Nabe *c* und

vier oder mehr bogenförmigen Armen c^1 gebildetes Kreuz, welches auf der mit Vierkant d versehenen Welle e befestigt ist und von dieser durch das konische Getriebe ff^1 vermittelst Riemscheibe g oder Kurbel h in Bewegung gesetzt werden kann. Die bogenförmigen Arme c^1 des Kreuzes sind so construirt, dass sie bei der Drehung nicht nur den Schlamm vom Boden des Bottichs a aufrühren, sondern ihn auch von der Mitte und dem Umfange aus den Mündungen der Ablaufrohre i zuführen. (D. P. 42962.)

Fig. 203.



Um die Bierwürze unter Ausschluss des Zutritts von Keimen schädlicher Organismen aus der Luft bis auf die Gärungstemperatur abzukühlen, versehen Hoffmann und Ebert in Scheibe den Läuterbottich mit einer luftdicht schliessenden Haube und umgeben den Cylinder-Berieselungskühler mit einer luftdicht schliessenden Ummantelung, in welche nur sorgfältig filtrirte und gereinigte, vollständig bacterienfreie Luft eingelassen bezw. eingetrieben wird. Der Läuterbottich besitzt an der unteren konischen Seite eine Seihvorrichtung und, wie auch die Ummantelung des Kühlers, Uförmige Dunstschlote mit Ventilen. Die Bierwürze wird kochend durch eine sterilisirte Rohrleitung in den zuvor ebenfalls sterilisirten Läuterbottich eingelassen, durch Einblasen keimfreier Luft vorgekühlt und unter Filtration durch den Hopfen auf den Kühler geleitet, in dessen Ummantelung die zur weiteren Abkühlung erforderliche Luft ebenfalls keimfrei mittelst des Exhaustors eingeblasen wird. Der Berieselungskühler besitzt auch die üblichen Wasserkühlvorrichtungen. (D. P. 41960.) (Ausführliche Beschreibung dieser Anlage siehe Wochenschr. f. Br. 1888, 158.)

Elze in Alsleben a. d. Saale hat seinen Bierkühlapparat[1]) dahin verbessert, dass die Kühlfläche des Berieselungskühlers durch wechselweise angeordnete neben einander liegende Canäle von dreikantigem Querschnitt hergestellt wird, welche sich lediglich in ihren Kanten berühren und dadurch eine stufenförmig schräg abfallende Bahn für das herabrieselnde Bier bilden. (D. P. 38963.)

Aus dem Eiswasser-Reservoir, welches von dem gesamten Innenraum des Cylinderkühlers gebildet wird, wird bei einer Vorrichtung von A. Ziemann in Stuttgart das zum Durchströmen der äusseren Wellblechwandung benutzte

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 325.

Wasser nicht wie bisher vom Grunde, sondern mittelst eines schwimmenden Saugkorbes und einer Pumpe von der Oberfläche des Eiswassers entnommen. (D. P. 39 152.)

Ueber die Extractausbeute in ihren Beziehungen zum Maischprocess und dem aus den Trebern noch gewinnbaren Extract berichtet Reinke. Bisher ist bei guten Betrieben eine Ausbeute von ca. 5 Proc. unter der theoretischen Ausbeute pro Centner Malz erzielt worden. Aeltere Werke gehen bis zu 8 Proc.; viele Brauereien sind zufrieden, wenn sie eine Minderausbeute von 10 bis 12 Proc. haben. Reinke hat bei seinen Versuchen nur einen Verlust von 4 Proc. bis herunter auf $2^1/_2$ Proc. pro Centner Malz constatirt. (Wochenschr. f. Br. 1887, 419.)

Von den stickstoffhaltigen Substanzen der Bierwürze giebt Briant an, dass dieselben in den meisten Fällen in Form von Amiden auftreten, während die Peptone nur etwa 20 Proc. betragen und der Eiweissstickstoff meist ein noch viel niedrigerer ist. Gestaltet sich der letztere aber höher, so liegt dies in einem Fehler in der Malzbereitung oder im Maischprocess selbst, da es ja mit einiger Sorgfalt möglich ist, den Eiweissgehalt der Würze bis auf ein Minimum herabzudrücken. (W f. Br. 1887, 109.)

Ueber die Wirkung der Mineralbestandteile des Wassers auf das Verhältnis von Maltose und Dextrin in Malzwürzen berichtet E. R. Moritz in der Brewing Trade Review, Novbr. 1886. Er behauptet, dass ein Zusatz von etwa 50 g Kochsalz zum hl Brauwasser die Extractausbeute um 9 Proc. erhöht, und zwar sollen sowol der Maltose- wie auch der Dextringehalt steigen. Ein Malz, welches mit destillirtem Wasser gemischt 48·96 Proc. Maltose und 18·01 Proc. Dextrin lieferte, ergab beim Maischen mit destillirtem Wasser, dem Kochsalz in oben angegebener Menge zugesetzt worden war, nach Moritz 50·18 Proc. Maltose und 25,77 Proc. Dextrin. Von anderen Salzen sollte am schädlichsten Chlorcalcium wirken, welches sowol Maltose als auch Dextrin vermindern sollte, und zwar sollte bei etwa 35 g Chlorcalcium im Hektoliter Maischwasser die Extractausbeute um über 5 Proc. sinken. (Wochenschr. f. Br. 1887, 3.)

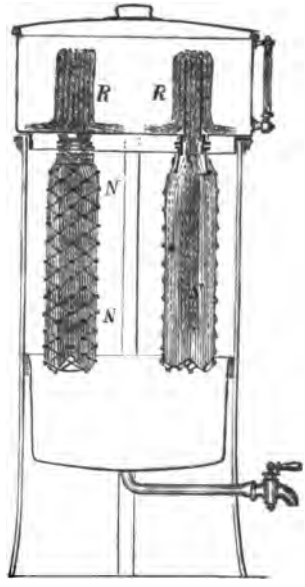
Windisch hat die Versuche von Moritz wiederholt; er ist dabei zu wesentlich anderen Resultaten gekommen. Es ergab sich, dass Kochsalz vor allem die Wirkung der Diastase verzögere und schwäche, und zwar in dem Maasse, als es zugesetzt worden ist. Die Extractausbeute wird bei den Mengen Kochsalz, wie sie Moritz angiebt, nicht vermindert; nur verschiebt sich das Verhältnis von Maltose zu Dextrin etwas; erstere nimmt ab, letzteres nimmt zu, ganz entsprechend der Behauptung, dass durch Kochsalzzusatz die Wirkung der Diastase geschwächt werde. Später hat Moritz nur noch 6 Proc., schliesslich nur noch 3 Proc. Mehrausbeute bei Kochsalzzusatz erhalten.

Nach Windisch wirkt auch Chlorcalcium in oben angegebener Menge anders, als Moritz angiebt, nämlich beschleunigend auf den Verzuckerungsprocess; auf keinen Fall wirkt es schädlich auf die Extractausbeute.

4. Gärung und Hefe.

Bei dem Beutelfilter von A. Ziemann in Stuttgart ergiesst sich die trübe Flüssigkeit in die Filtrirbeutel nicht direct, sondern mit Hilfe von Saugkörpern, nämlich Saugdochten oder Saugbändern *S* aus Baumwolle, Hanf, Asbest oder dergleichen. Dieselben sind durch Rohrstutzen *R* hindurch über das Niveau der Flüssigkeit geführt und breiten sich von da über die Aussenseite der Stutzen und den Boden des Gefässes aus. Von hier wird die Flüssigkeit in Folge der Capillaritätswirkung der Dochte aufgesaugt und tropft vom inneren Teile der Dochte in die Filtrirbeutel. Hierbei bleiben die feineren Verunreinigungen in den Dochten zurück, während die groben sich am Boden des Gefässes absetzen. Die Beutel oder Feinfilter selbst, welche die Klärung vollenden, sind durch einhüllende Netze *N* oder Leinwandschläuche verstärkt. (D. P. 41203.)

Fig. 204.



Einen Gärbottich-Bierkühler hat F. Röder in Reudnitz construirt. Der Kühlkörper ist durch Aufwickeln eines doppelt gelegten Rohres in einer Spirallinie hergestellt und besitzt daher keinerlei Nähte wie die meisten der bekannten Constructionen, welche infolge dessen bei stärkerem Druck von dem bei der Reinigung hindurchgeleiteten Dampf oder Wasser undicht werden. Durch einen U-förmigen Träger ist der Kühlkörper an dem Ein- und Austrittsrohre befestigt, sowie auch mit einem angelöteten Fusse versehen. (D. P. 39361.)

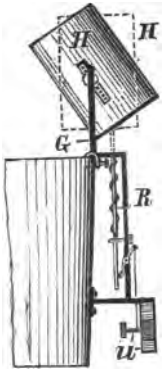
Lübcke in Dresden giebt den Trubsäcken, welche aus nicht filzender Vigogne gestrickt sind, um das Ausweiten zu verhüten, eine Umhüllung von mehreren Ringen, welche durch Ketten verbunden sind. (D. P. 41969.)

Der Gär- und Spundapparat von Künzler in Vallendar enthält ein in einem Gefässe unterhalb des in demselben befindlichen Wassers mündendes, selbstthätig wirkendes Ventil, um die Flüssigkeit im Fasse vor dem Zutritt der Luft zu schützen und die entweichenden Gärungsgase unter einem beliebigen Druck zu halten. (D. P. 38238.)

Das Ferment des Malzes will Briant entdeckt haben. Derselbe berichtete, dass er im Gerstenstaub ein alkoholisches Ferment aufgefunden habe, ja, dass er in einem einfachen Gerstenkorn einen Gärungskeim constatirt habe, der seine eigene Hefe producire; es sei somit klar, dass in der Gerste selbst genug Hefekeime seien, die eine Verwendung der Bierhefe in Brauereien überflüssig machen.

Ueber den Einfluss fester Körper in einer Gärungsflüssigkeit hat Soyka Versuche angestellt, von welchen die Abnahme der Gärungsthätigkeit nach zwei Seiten eines Gärungsoptimums mit zu- und abnehmender Wassermenge verläuft, resp. dass die Gärung unter gewissen Verhältnissen durch der Gärflüssigkeit zugesetzte feste Körper beschleunigt wird. (Wochenschr. f. Br. 1887, 482.) Wir verweisen hierbei noch auf die Untersuchungen von Delbrück: „Ueber den Einfluss mechanischer Bewegung und indifferenter Stoffe auf Gärwirkung, Wachstum und Charakter der Hefe". (Wochenschr. f. Br. 1886, 306.)[1])

Fig. 205.



Selbstthätiger Hefe-Anstell-Apparat von Genge in Vogelsburg bei Eschwege. Der Hefe-Eimer *H* wird in einer Gabel *G* über dem Rande des Maischbottichs labil aufgehängt und durch einen Riegel *R* arretirt, welcher durch ein Uhrwerk *U* zur bestimmten Stunde ausgelöst wird, so dass der Eimer umkippt und seinen Inhalt in den Maischbottich ergiesst. (D. P. 40965.)

Durch das Verfahren zur Reinigung von Bierhefe von Bobrowicz in Griwa bei Dünaburg werden kleine Hopfenteilchen, welche als harzige braune Masse an den Hefekörperchen kleben und die dunkle Farbe und den bitteren Geschmack der Bierhefe verursachen, vollständig entfernt. Man verdünnt die Bierhefe mit der 10 bis 12-fachen Menge Wasser und lässt sie zwischen zwei Tafeln von grobem Filz und darauf durch ein mit Wolle gefülltes, geschütteltes Sieb von Seidengaze hindurchfliessen, wobei die erwähnten harzigen Teile an den Haaren des Filzes und der Wolle hängen bleiben. (D. P. 40970.)

Um das im Farbebier verwendete Röstmalz vergären zu können, hält es Gehrke in Berlin für notwendig, eine besonders kräftige Hefe zu verwenden, welche man durch Anstellen von 2 kg dickflüssiger untergäriger Hefe mit $^1/_2$ kg gekochter zerkleinerter Kartoffeln und 10 l Würze bei 7° C erhält. Diese Hefe überlässt man der Ruhe, bis sich ein weisser Schaum zeigt, setzt ihr dann allmälig 12 hl Würze aus Röst- oder Farbemalz und Hopfen zu, so dass das Gemisch in 36 Stunden in starker Kräusengärung steht. Nach Vollendung der 6 bis 8 Tage andauernden Gärung wird die Würze im Vacuum zur Syrupconsistenz eingedampft. Vor dem bisher verwendeten nicht vergorenen Farbebier (auch Extract genannt) hat das neue Fabrikat den Vorzug, dass es in dem damit versetzten Biere eine Nachgärung nicht hervorruft. (D. P. 38146.)

Studien über reine Hefen hat A. Amthor in der Z. phys. Chem. XII., 1. und 2. Heft veröffentlicht. Er vergor dieselbe Würze mit einer Reihe rein gezüchteter Hefen, als Bierhefen, Weissbierhefe, *Saccharomyces Pastorianus* und *Sacch. ellipsoideus*. In allen Fällen wurde von einer

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 326.

Zelle ausgegangen. Es ergab sich, dass selbst die Culturhefen greifbare Differenzen in der von ihnen geleisteten chemischen Arbeit zeigen. Bei den Versuchen wurde auch unter anderem die Beobachtung Borgmann's bestätigt, dass in mit Hefereinculturen hergestellten Bieren bedeutend weniger Glycerin enthalten ist, als in gewöhnlichen.

Nach Holdefleiss ist die Gärkraft der Hefe davon abhängig, ob sie die Fähigkeit hat, oft im Gärbottich auf und abzusteigen; ferner beobachtete er, dass bei erhöhter Attenuation, sei diese nun durch die Heferasse oder künstliche Mittel, z. B. Trub, Darauflassen, Herführen etc., erreicht, stets die Hefeernte wächst.

Ueber Hefe und Hefereinzucht von Emil Chr. Hansen. (Wochenschr. f. Br. 1887, 457.)

Nach Siebel tritt die Erscheinung der Askosporenbildung der Hefe im Brauereibetriebe sehr häufig auf und giebt zu erheblichen Störungen Anlass. Diese Störungen treten in verschiedenen Formen von Trübung und Wolkigsein des Bieres auf. Bier, welches Askosporen entwickelt, ist in allen Fällen frei von Zucker und aussergewöhnlich stickstoffreich. Besonders Bier aus sehr diastasereichem Malz soll die Askosporenbildung der Hefe sehr begünstigen. Beim Abziehen eines askosporenhaltigen Bieres auf Flaschen unter gleichzeitigem Zuckerzusatz keimen die Askosporen aus und machen das Bier hefetrüb. (Wochenschr. f. Br. 1887, 588.)

Lindner hat an mehreren rein gezüchteten Hefen, an einer Pastorianus-Form und zwei leicht sporenbildenden Unterhefen, unter sehr einfachen Bedingungen eine directe, massenhafte Sporenbildung beobachtet. Wurden grössere Mengen dieser Hefen filtrirt und 3 bis 4 Tage nur lose bedeckt auf dem Filter belassen, so bildete sich an der Oberfläche eine $^1/_4$ bis $^1/_2$ mm dicke, das Licht rein weiss reflectirende Schicht, die ausnahmslos aus Hefezellen mit Askosporen bestand. Ebenso zeigten in älteren Impfstrichculturen auf Würzegelatine fast alle Zellen leicht sporenbildende Hefen die Entwicklung solcher Dauerzellen, besonders stark in der oberflächlichen Schicht. Noch günstiger soll dieser Sporenbildung Fleischsaftgelatine sein.

Ueber Sporen und Kahmhautbildung bei Unterhefe berichtet H. Will in der Z. f. ges. Brauw. 1887, No. 16. Bezüglich der Sporenbildung giebt er an, dass nie mehr als 4 Sporen in einer Zelle erzeugt werden, die in Bezug auf Grösse unter einander sehr verschieden sein können. Das Aussehen der Sporen unterscheidet sich im allgemeinen etwas von dem der Sporen der wilden Hefen, insofern bei letzteren die Membran nicht so scharf hervortritt und der Sporeninhalt stärker lichtbrechend und homogener, weniger zu körnigen Ausscheidungen geneigt ist. Bezüglich des Einflusses, den die Temperatur auf die Sporenbildung der Unterhefearten hat, ergab sich, dass bei verschiedenen Temperaturgraden unter gleichen äusseren Bedingungen die Zeit, innerhalb welcher die Sporenbildung eintritt, verschieden ist. Bezüglich der Kahmhautbildung fand er, dass die günstigste Temperatur hierfür ca. 20° C. sei. Keiner Unterhefe fehlt die Fähigkeit der Kahmhaut-

bildung; doch ist das Entstehen und Aussehen der letzteren so verschiedenartig bei den verschiedenen Heferassen, dass auch die Kahmhautbildung neben der Sporenbildung im Verein mit den übrigen physiologischen Erscheinungen Merkmale abgeben, nach welchen die einzelnen Arten von einander unterschieden werden können.

Zur Herstellung gefärbter Hefepräparate giebt P. Lindner Anleitung. (Wochenschr. f. Br. 1887, 773.)

5. Kellerwesen.

Einen Apparat zum Spülen von Fässern mittelst Druckwassers hat Bothner in Leipzig angegeben (D. P. 39114).

Um Bierfässer mit Harzdämpfen zu imprägniren treibt Sickenberger in München aus dem Harz durch Destillation bei 300° C. das Terpentinöl aus, setzt 15 Proc. geschmolzenes Pflanzenwachs hinzu, mischt gut, erhitzt die Mischung zu starker Dampfentwickelung und leitet die Harzdämpfe mittelst Rohrleitung in das tiefer liegende, vollständig geschlossene, mit einem Sicherheitsventile versehene Fass. (D. P. 37977.)

Presskopf zum Aufziehen der Reifen auf Fasskörper von Hewitt in Swanscombe. (D. P. 39240.)

Der Fassausbrenner von Grözinger & Mauz in Reutlingen besteht aus zwei durchlöcherten über einander geschobenen Röhren, von welchen die innere mit einem unverbrennlichen Material leicht umwickelt ist, und einem Luftzuführungsrohre. Man taucht das Röhrenende des Gefässes in das kochende Harz, wodurch sich die mittlere Röhre anfüllt, entzündet das Harz, steckt das Gerät durch das Spundloch in das Fass und facht, indem man mittelst eines Ventilators Luft durch die Röhre eintreibt, das Feuer an. (D. P. 41542).

Fassrollmaschine von H. Hammerschmidt in Sürth bei Cöln. (D. P. 39892.)

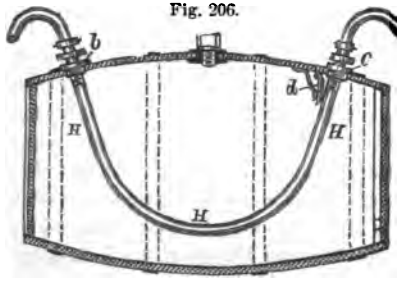
Regnac in Charleroi. Spundverschluss für Fässer (D. P. 38473.)

Stange & Prüfer in Leipzig. Vorrichtung, um aus Fassspundbüchsen den Spund ausheben zu können. (D. P. 38375.)

Blechscheibe zum Abdichten und zum Schutz bei Verschluss von Zapf- und Spundlochbüchsen von Kromer in Freiburg i. B. (D. P. 38080.)

Bei dem Verfahren zum Pasteurisiren des Bieres in Fässern wird nach A. Ruppert in Mühlheim a. d. Ruhr in das liegende Bierfass ein annähernd halbkreisförmiges Heizrohr *H* durch zwei Stopfbüchsen *bc* an der Spundseite luftdicht eingeführt und durch Hindurchleiten von heissem Wasser das Bier auf 50° R. erwärmt. Um beim nachherigen Herausziehen des Heizrohres das Entweichen von Kohlen-

Fig. 206.



säure zu vermeiden, schliesst man das letztere bei *b* durch Verstopfen oder Verschrauben, zieht es durch Stopfbüchse *c* ein wenig heraus, schliesst sofort die Oeffnung der Stopfbüchse *b*, zieht das Heizrohr vollends heraus, worauf sofort die Klappe *d* durch Federkraft sich vor die Oeffnung der Stopfbüchse *c* legt, und verschraubt letztere, so dass das Fass nunmehr wieder vollkommen luftdicht geschlossen ist. Die Einrichtung soll das übliche Pasteurisiren des Versandbieres in Flaschen ersetzen. (D. P. 42506.)

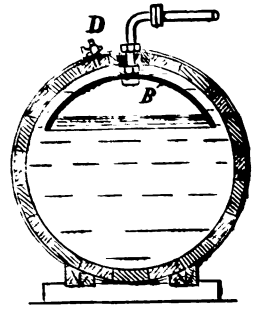
Das pasteurisirte Bier bildet bei längerem Lagern, besonders aber bei weiten Transporten einen Bodensatz, welcher nach Beobachtung von Ross in Klein-Flottbeck daher rührt, dass in dem Biere kleine Mengen Gerbsäure vorhanden sind, welche mit den Peptonen und anderen Eiweissstoffen mit der Zeit unlösliche Verbindungen eingehen. Um nun diese Spuren Gerbsäure auszufällen, wird die Würze oder das fertige Bier über getrocknete und gemahlene Hautblösse oder Leimgut filtrirt oder aber mit diesem Stoffe versetzt, und darauf der sich bildende Niederschlag durch Dekantiren oder Filtriren entfernt, wenn man es nicht der Nachgärung überlassen will, ihn mit dem Schaume durch das Spundloch zu entfernen. (D. P. 38829.) (Hat sich nicht bewährt. D. R.)

Vorrichtung zum Abfüllen von Flüssigkeiten unter Druck von Boldt und Vogel in Hamburg. (D. P. 40817.)

Apparat zur Erzielung eines schaumfreien Abflusses beim Füllen von Bier oder anderen schäumenden Flüssigkeiten auf Gebinde und dergl. von H. Stockheim in Mannheim. (D. P. 39687.)

Um die in die Flüssigkeit einzupressende Kohlensäure hydraulisch abzuschliessen, hat Jessen in Berlin in dem die Kohlensäure zuleitenden Rohre eine Glocke *B* derart angeordnet, dass noch zwischen Glocke und Fasswand ein Zwischenraum bleibt. Dieser Zwischenraum wird durch den Druck der in die Glocke geleiteten Kohlensäure mit Flüssigkeit ausgefüllt und schliesst so die Kohlensäure ab. Der Hahn *D* dient zur Entlüftung. (D. P. 40988).

Fig. 207.



Vorrichtung, um Bier unter Druck auf Flaschen abzufüllen. Walch in München. (D. P. 39818.)

6. Untersuchung des Bieres.

Ueber „Die Kohlensäure und die Haltbarkeit des Bieres“ hielt Delbrück auf der 5. Generalversammlung des Vereins „Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin“ einen längeren Vortrag. 27 verschiedene Biersorten wurden mit und ohne Kohlensäuredruck auf Flaschen gefüllt und bei Zimmer- resp. Kellertemperatur (6—10° R.) stehen gelassen. Es zeigte sich, dass die ohne Druck abgefüllten Flaschen viel eher einen Bodensatz, besonders bei starken Niederschlägen, bekommen, als wie die mit Druck abgefüllten Flaschen. Auch trüben sich die unter Kohlensäuredruck abge-

zogenen Biere ungleich langsamer und später, als die ohne Druck abgezogenen. Nach 4—5wöchentlicher Lagerzeit zeigte sich in den ohne Druck abgezogenen Flaschen ein Druck von 1—$2^3/_4$ at, in den mit Druck abgezogenen ein solcher von $1^1/_2$—$2^1/_2$ at. Der Kohlensäuredruck nimmt demnach in den ohne Druck abgezogenen Bieren auf der Flasche in starkem Grade zu. Der Bodensatz und die Trübung in den Flaschen bestand meistens aus Hefe, von der 3 Flaschen viel, 24 dagegen sehr wenig (Spuren) resp. gar keine zeigten. Die Wirkung des Kohlensäuredruckes besteht demnach darin, dass er die Hefe nicht zur Entwickelung kommen lässt; dagegen zeigten die Versuche, dass der Kohlensäuredruck nicht in gleichem Sinne auf die Bacterien wirkt.

Ueber die Untersuchung von Bierabsätzen berichtet Will (Wochenschr. f. Br. 1887, 306.) Dieselbe stützt sich auf die Beobachtung der Zeitdauer, innerhalb welcher die in den Absätzen vorhandenen Hefen auf Gypsblöcken Ascosporen erzeugen.

Ueber bitteren Beigeschmack des Bieres stellte Grönland Untersuchungen an (Wochenschr. f. Br. 1887, 1011). Er isolirte aus dem geringen Bodensatze eines sehr schlecht schmeckenden Flaschenbieres eine Hefenart, die, wie die Versuche ergaben, beim Aussäen in sterile Bierwürze dieser denselben unangenehmen Geschmack verliehen, durch den das Bier ausgezeichnet war. Es stellte sich heraus, dass diese Hefenart *Saccharomyces Pastorianus I* war, für welche Hansen schon vor einigen Jahren diese charakteristische Eigenschaft dargethan hat.

Condensed beer, welches aus England zu uns herübergebracht wird, hat Sentner untersucht (Z. f. ges. Brauw. 1887, No. 283) und folgendes festgestellt: 1. Beim Condensed beer übertrifft die Maltose das Dextrin um das doppelte, während bei einem gewöhnlichen Biere immer weniger Maltose als Dextrin vorhanden sein wird. 2. Der Dextringehalt desselben ist viel zu niedrig, als dass es durch Concentration eines gewöhnlichen Bieres entstanden sein könnte. 3. Der Gehalt an Glycerin geht nicht über den eines concentrirten gewöhnlichen Bieres hinaus. 4. Der Milchsäuregehalt des Condensed beer war noch weit geringer als das eines ursprünglichen englischen Bieres. 5. Von Stickstoff und Protein findet sich im Condensed beer wiederum nicht mehr vor, als im gewöhnlichen Pale Ale und in unseren bayerischen Bieren vorkommt, sondern weit weniger. 6. In seinem Gehalt an Mineralstoffen übertrifft das Condensed beer auch nicht im Entferntesten das nicht concentrirte Pale Ale, ja es hat bedeutend weniger. Nach der Gebrauchs-Anweisung enthielt dass Condensed beer die Extractiv- und Nährstoffe in der sieben- bis zehnfachen Menge gewöhnlicher Biere. Demgegenüber ist zu constatiren, dass Condensed beer kein concentrirtes Bier, also auch kein concentrirtes Pale Ale ist, und dass dasselbe nicht mehr Nährstoff als gewöhnliches Bier enthält. Es stellt vielmehr einen salicylhaltigen, ungehopften Malzextractliqueur dar, dessen Alkohol künstlich zugesetzt wurde. Alkaloide enthält dasselbe ebenfalls nicht. Die hypnotische Wirkung des-

selben scheint daher nur auf den hohen Alkoholgehalt (17—25 Proc.) zurückzuführen zu sein.

Ueber Bier, hergestellt nach dem Dampfbrauverfahren, berichtet Reinke (Wochenschr. f. Br. 1887, 815).

Auf der sechsten Versammlung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie zu München wurde die Frage: Wann ist ein Bier sauer? dahin entschieden: 1. Im allgemeinen ist für untergärige Braunbiere die festgesetzte Grenze für die Gesamtsäure mit 3 cbcm Normal-Natron pro 100 cbcm Bier aufrecht zu erhalten. 2. Jedes Bier, welches durch einen auffallend sauren und schlechten Geschmack sich auszeichnet, dessen Säuerung 3 cbcm Normal-Natron überschreitet, und in dessen Absatz und Suspendirtem sich gegenüber der Hefe vorwiegend Säurebacterien nachweisen lassen, ist als sauer zu bezeichnen. 3. Jedes Bier, dessen Gesamtsäuerung die festgesetzte Grenze nicht überschreitet, das aber grössere Mengen Essigsäure enthält, ist als sauer zu bezeichnen, wenn die Menge der letzteren aus 100 cbcm Bier mehr als 1 cbcm $^1/_{10}$ Normal-Natron zur Neutralisation erfordert.

Bezüglich der Frage: Ist hefentrübes Bier im Verkehr zulässig? wurden folgende Thesen angenommen: 1. Biere, welche wenig vergoren sind, müssen für den Genuss vollkommen klar sein, d. h. es darf Hefe nicht in staubiger Suspension darin vorhanden sein. 2. Gut vergorene Biere mit mindestens 48 Proc. wirklicher Vergärung und von sonst normaler Beschaffenheit sind mit einem leichten Hefenschleier noch für den Genuss zulässig, doch darf der Hefenschleier nicht so stark sein, dass er nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur merklich Hefe absetzt. 3. Als verdorben sind hefetrübe Biere dann zu betrachten, wenn neben den Hefearten noch Bacterien in reichlicher Menge sich vorfinden, und wenn die chemische Untersuchung Anhaltspunkte für fortgeschrittene Zersetzung giebt, wenn zugleich der Geschmack ein schlechter ist.

7. Nebenproducte.

Ueber den Wert der Abfälle von Malzputz- und Sortirmaschinen sind in Weihenstephan Untersuchungen angestellt worden. Die Analyse des beim Putzen des Malzes abfallenden Staubes ergab: Wasser 11·70, Extract 25·88, Extract in der Trockensubstanz 29·31, Maltose in der Trockensubstanz 14·95, Maltose zur Nichtmaltose = 1 : 0·96 Proc. Die Maltose-Ausbeute lässt annähernd einen Schluss auf den Gehalt des Abfalles an nutzbaren Bestandteilen zu. Nimmt man an, dass die Trockensubstanz eines Malzes mittlerer Qualität 50 Gewichtsprocente Maltose liefert, so ergiebt sich hiernach als Wertverhältnis zwischen einem solchen Malz und der untersuchten Abfallmasse 50 : 14·95 = 1 : 0·3. (Wochenschr. f. Br. 1887, 257.)

Schrader & Otto in Egeln benutzen zum Trocknen der Biertreber eine Darre, auf der die Treber von 17½ Ctr. Einmaischung in 10—14 Stunden, je nach der Witterung, trocknen. Die Treber müssen fünfmal gewendet werden. Zum Trocknen werden 8 Ctr. Braunkohlen à 24 Pf. loco Brauerei

gebraucht. Die Treber von 1 Ctr. Einmaischung kosten also 11 Pf. Von Trebertrockenanstalten liegen verschiedene Angaben vor; im Durchschnitt stellte sich das Trocknen pro Ctr. Einmaischung auf 18 Pf. Die Anlagekosten einer Darre sind nicht höher als die eines Trockenapparates, so dass hiernach das Trocknen der Treber auf einer Darre vorteilhafter zu sein scheint. Beachten muss man aber, dass das Brennmaterial in Egeln dicht an der Kohlengrube ganz besonders billig ist.

Treber-Trockner von Julius Kesseler in Greifswald. (D. P. 39587.)

Statistik.

In Grossbritannien wurden im Jahre 1887, 27948883 Barrels Bier gebraut (1 Barrel = 163·56 Liter) und zwar entfallen davon auf England 24391920, auf Schottland 1322653 und auf Irland 2234310 Barrels. Die durch die Biersteuer erzielte Brutto-Einnahme betrug in 1886/87 8653329 £; abzüglich für exportirtes Bier zurückerstattet 157412 £ bleibt eine Netto-Einnahme von 8495917 £. Consumirt wurden 1887 im Vereinigten Königreich 27444988, exportirt 503895 Barrels, importirt 1501 Barrels Sprossenbier und 23285 anderes Bier.

Hopfen wurde im Jahre 1887 auf 63706 Acres (à 40·467 Ar) angebaut; geerntet wurden 457515 Cwts (à 50·8 kg) d. i. pro Acre 7·18 Cwts.

Gerste wurde im Jahre 1887 angebaut auf 2247583 Acres, geerntet wurden 69948266 Bushels (à 36·348 Liter.)

An Zucker zur Biererzeugung wurde verwandt im Jahre 1887 1486545 Cwts, gegen 1345491 Cwts in 1886 und 1285579 Cwts in 1885.

In Russland bestanden im Jahre 1886 1407 Bier- und 566 Methbrauereien. Die Biererzeugung betrug 3578000 hl. Die Bierbrauereien haben an Accise 4858198 Rubel, an Patentsteuer 159705 Rubel, die Methbrauereien an Accise 25469 Rubel, an Patentsteuer 6080 Rubel entrichtet.

In Belgien betrug im Jahre 1887 die Menge des deklarirten Schrotes 125407977 kg und der deklarirte Raumgehalt des Maischbottichs 481174·95 hl.

In den Vereinigten Staaten sind im Jahre 1887 24199741 Barrels (à 163·5 Liter) Bier verkauft worden, gegenüber 21912422 Barrels im Vorjahre.

In Canada waren im Fiskaljahre 1887 129 Brauereien im Betriebe, welche 469405 Barrels (à 163·5 Liter) Bier fabricirten. Der Malzverbrauch betrug 42118783 Pfd., der Verbrauch von Mais, Zucker etc. 11922 Pfd. Die von den Brauereien gezahlten Licenzgebühren betrugen 1887 6350 Dollars, gegenüber 6125 Dollars im Fiskaljahre zuvor. Der Export an Malzgetränken betrug 4263 Barrels.

In Italien erzeugten im Betriebsjahr 1886/87 139 Brauereien 145305 hl Bier; eingeführt wurden 89071 hl, ausgeführt 254 hl Bier.

In Lübeck waren 1887/87 32 Brauereien im Betrieb. Dieselben verarbeiteten 17772 D.-Ctr. geschrotenes Gerstenmalz, 466 D.-Ctr. Zucker und 198 D.-Ctr. sonstige Malzsurrogate. Aus diesen Braustoffen wurde an Bier

erzeugt 90 711 hl, wovon 37 628 hl obergärig und 53 083 hl untergärig. Vom Hektoliter Bier wurden im Durchschnitt 79 Pf. Brausteuer entrichtet. Der Bruttoertrag der Brausteuer belief sich auf 74 519 ℳ. Steuerfreie Haustrunkbrauereien waren 39 im Betrieb.

In Bayern waren im Kalenderjahre 1887 6 970 Brauereien im Betrieb, welche aus 6 116 439 hl Malz 13 704 817 hl Bier erzeugten. Die Brutto-Einnahme an Braumalzaufschlag belief sich auf 36 522 584 ℳ. Die Bierausfuhr betrug 1 679 352·64 hl, die Einfuhr 41 659·67 hl. Speciell die Münchener Brauereien verbrauten 1886/87 971 266 hl, 1887/88 1 055 815 hl Malz. Die Steigerung des Malzverbrauchs innerhalb der letzten 10 Jahre beträgt 102 Proc.

In Baden waren im Steuerjahre 1887 1990 Braugefässe mit einem Gesamtinhalt von 26 019 hl vorhanden. Die Brutto-Einnahme an Biersteuer betrug 4 164 943 ℳ. Erzeugt wurden 1 301 545 hl Bier.

In Württemberg wurden im Etatsjahre 1886/87 im Ganzen 7520 Brauereien betrieben, von denen 2431 gewerbsmässige und 5089 Privatbrauereien gewesen sind. Davon erzeugten 5104 vorwiegend obergäriges, 2416 vorwiegend untergäriges Bier. Es wurden gewonnen 112 779 hl obergäriges und 3 192 886 hl untergäriges Bier, im Ganzen 3 305 665 hl Bier. Der Malzverbrauch belief sich auf 803 838 D.-Ctr.; ausserdem wurden noch 3698 D.-Ctr. Reis und 7 D.-Ctr. Couleur verbraut. Die Brutto-Einnahme an Malzsteuer belief sich auf 8 080 971 ℳ, die Netto-Einnahme 8 134 590 ℳ. Auf 1 hl Bier kamen 2·44 ℳ Steuer; auf den Kopf der Bevölkerung an Bierabgaben 4·06 ℳ.

In Hessen waren 1886/87 248 Brauereien im Betrieb. Dieselben erzeugten 2 688 hl obergäriges, 841 946 hl untergäriges, im Ganzen 854 634 hl Bier. An steuerpflichtigen Materialien wurden zur Bierbereitung verwendet: 204 607 D.-Ctr. geschrotenes Gerstenmalz, 971 D.-Ctr. Reis, 2 D.-Ctr. Zucker und 1 D.-Ctr. sonstige Malzsurrogate. Von einem hl Bier wurden durchschnittlich 96 Pf. Brausteuer entrichtet. Der Bruttoertrag der Brausteuer belief sich auf 823 365 ℳ, der Nettoertrag auf 865 515 ℳ. Steuerfreie Haustrunkbrauereien waren 9 im Betrieb, Essigbrauereien nur 2.

In Sachsen wurden im Etatsjahr 1886/87 774 Brauereien gezählt, von denen 753 im Betrieb waren. Die Gesamtbiererzeugung betrug 3 760 004 hl, davon waren 2 086 088 hl obergärig und 1 673 916 hl untergärig. Verbraut wurden 611 720 D.-Ctr. geschrotenes Gerstenmalz, 374 D.-Ctr. geschrotenes Weizenmalz, 382 D.-Ctr. sonstiges Getreide, 637 D.-Ctr. Reis, 1468 D.-Ctr. Zucker und 786 D.-Ctr. sonstige Malzsurrogate. Von einem hl Bier wurden durchschnittlich 66 Pf. Steuer entrichtet. Der Bruttoertrag der Brausteuer belief sich auf 2 471 521 ℳ, der Nettoertrag auf 3 807 900 ℳ. Steuerfreie Haustrunkbrauereien wurden 2, Essigbrauereien nur eine gezählt.

In Elsass-Lothringen waren im Etatsjahr 1886/87 258 Brauereien vorhanden, davon aber nur 186 im Betrieb. Die Gesamtbiererzeugung betrug 1886/87 719 207 hl, davon waren 18 041 hl obergärig, 680 739 hl

untergärig und 20 427 hl Dünnbier. Die Biereinfuhr betrug 188 040 hl, die Ausfuhr 145 648 hl. Die Brutto-Einnahme an Biersteuer belief sich auf 1 598 442 ℳ. Die Gesamt-Einnahme vom Bier betrug 1 705 260 ℳ.

In Hohenzollern waren im Etatsjahr 1886/87 248 Brauereien im Betrieb, von denen nur eine nicht gewerblich war. An steuerpflichtigen Materialien wurden verwendet 27 409 D.-Ctr. geschrotenes Gerstenmalz, 6 D.-Ctr. Reis und 1 D.-Ctr. nicht namhaft gemachte Surrogate. Es wurden im Ganzen gebraut 118 448 hl Bier, wovon 6034 hl obergärig und 112 414 hl untergärig. Von 1 hl Bier wurden 90 Pf. Brausteuer entrichtet. Der Bruttoertrag der Brausteuer belief sich auf 106 945 ℳ, die Netto-Einnahme vom Bier auf 126 444 ℳ. Steuerfreie Haustrunkbrauereien wurden 642 gezählt, Essigbrauereien keine.

Im Deutschen Reich wurden im Etatsjahr 1886/87 an Weizenmalz verbraucht 155 017 D.-Ctr. Dieselben entfallen grösstenteils auf die preussischen Provinzen Brandenburg und Posen (Berliner Weissbier und Grätzer Bier). Der Verbrauch von Weizenmalz zu dem von Gerstenmalz stellt sich wie 1 : 33.

1. Biergewinnung im Deutschen Reichssteuergebiet im Etatsjahr 1886/87.

Etatsjahr	Zahl der im Betrieb gewesenen Brauereien	Darunter gewerbliche Brauereien	Menge der verwendeten steuerpflichtigen Braustoffe		Menge des gewonnenen Bieres				Zur Herstellung von 1 Hektoliter Bier wurden durchschnittlich neben einander verwendet	
					obergäriges	untergäriges	zusammen			
			Getreide	Surrogate*)			1000 hl	auf den Kopf	Getreide und Reis	Surrogate
			t	t	1000 hl	1000 hl		l	kg	kg
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Dirbz. Ostpreussen	266	248	20 759	52	344·6	429·2	773·8	39	26·83	0·06
„ Westpreussen	104	104	11 601	38	183·1	310 0	493·1	35	23·56	0·05
„ Brandenburg	555	549	81 922	1 519	1 575·3	2 285·0	3 860·3	104	21·23	0·39
„ Pommern	343	174	11 780	68	125·7	453·6	579·3	38	20·33	0·12
„ Posen	162	161	7 448	42	245·0	190·8	435·8	25	17 09	0·10
„ Schlesien	877	876	39 393	97	1 178·4	1 178·6	2 357·0	57	16·71	0·04
„ Sachsen	661	650	41 164	316	668·5	1 569·9	2 238·4	94	18·39	0·14
„ Schleswig-Holstein	733	432	17 817	192	229·0	708·3	937·3	85	19 01	0·20
„ Hannover	490	334	19 494	76	176·4	761·4	937·8	42	20·80	0·07
„ Westfalen	777	765	37 076	32	102·7	1 516·4	1 619·1	66	22·91	0·01
„ Hess.-Nassau	445	445	31 794	10	36·6	1 416·2	1 452·8	92	21·89	0·00
„ Rheinland	1 284	1 257	63 906	514	1 049·7	1 886·4	2 936·1	67	21·90	0·04
Hohenzollern	248	247	2 741	1	6·0	112·4	118·4	177	23·15	0·00
Zusammen Preussen	6 945	6 242	386 895	2 957	5 921·0	12 818·2	18 739·2	65	20·67	0·13
Königr. Sachsen	753	753	61 248	289	2 086·1	1 673·9	3 760·0	117	16·31	0·06
Hessen	248	248	20 461	97	2·7	851·9	854·6	89	24·05	0·00
Mecklenburg	417	112	6 007	72	132·1	248·6	380·7	56	15·80	0·17
Thüringen	1 071	1 068	41 313	43	376·2	1 588·6	1 964·8	147	21·03	0·02
Oldenburg	91	87	2 420	16	34·6	89·8	124·4	47	19·46	0·12
Braunschweig	79	77	7 558	47	28·5	342·2	370·7	99	20 49	0·03
Anhalt	72	72	5 285	48	96·8	183·6	280·4	112	18·85	0·17
Lübeck	32	31	1 777	66	37·6	53·1	90·7	128	19·59	0·73
Zusammen Deutsches Reich	9 708	8 690	532 964	3 635	8 715·6	17 849·9	26 565·5	74	20·09	0·11
Im Jahre 1885/86	10 365	9 326	487 501	3 045	8 081·2	16 209·5	24 290·7	68	20·09	0·10

*) Darunter Reis pro 1885/86 655 t und 1886/87 680 t.

2. Ertrag der Zölle u. Verbrauchssteuern vom Bier im Reichssteuergebiet.

Etatsjahr	Bruttoertrag der Brausteuer	Eingangszölle von aus dem Auslande eingeführtem Bier	Uebergangsabgaben von dem aus Süddeutschland zugeführten Bier	Bruttoertrag der Steuer und des Zolls Spalte 2–4	Rückvergütungen für ausgeführtes Bier	Nettoertrag der Steuer und des Zolls		Steuerertrag (vgl. Spalte 2 auf 1 hl
						im Ganzen (Spalte 5 minus 6)	auf den Kopf	
	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	ℳ	ℳ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1886/87	21 592·3	617·6	2 252·2	24 462·1	463·3	23 998·9	0·67	0·83
1885/86	20 057·4	479·0	1 999·1	22 535·5	437·4	22 098·1	0·62	0·83

3. Einnahme vom Bier in den einzelnen deutschen Steuergebieten.

Brausteuergebiet		Bayern		Württemberg		Baden		Elsass-Lothringen	
im Etatsjahre	Gesamt-Einnahme vom Bier	im Kalenderjahre	Gesamt-Einnahme vom Bier	im Etatsjahre	Gesamt-Einnahme vom Bier	im Steuerjahre (1. December bis 30. November)	Gesamt-Einnahme vom Bier	im Etatsjahre	Gesamt-Einnahme vom Bier
	1000 ℳ		1000 ℳ		1000 ℳ		1000 ℳ		1000 ℳ
1886/87	23 998·8	1886	30 674·9	1886/87	8 134·6	1886	4 328·6	1886/87	1 705·3
1885/86	22 098·1	1885	30 082·2	1885/86	7 021·2	1885	4 116·3	1885/86	1 561·5

4. Vergleichende Uebersicht der Biergewinnung im Reichssteuergebiet und in den übrigen deutschen Staaten.

Etatsjahr[1])	Biergewinnung der einzelnen Steuergebiete					Auf den Kopf der jeweiligen Bevölkerung entfallen				
	Brausteuergebiet	Bayern[1])	Württemberg[1])	Baden[1])	Elsass-Lothringen	im Brausteuergebiet	in Bayern	in Württemberg	in Baden	in Elsass-Lothringen
	1000 hl	1000 hl	1000 hl	1000 hl	1000 hl	1	1	1	1	1
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1886/87 . . .	26 565·5	13 096·2	3 305·7	1 301·5	719·2	74	242	166	81	46
1885/86 . . .	24 290·7	12 665·7	2 878·8	1 244·5	690·7	68	234	144	78	44

5. Bierverbrauch im Deutschen Zollgebiet für das Etatsjahr 1886/87.

Etatsjahr	Biergewinnung	Einfuhr von Bier	Zusammen Spalte 2 und 3	Ausfuhr von Bier	Berechneter Verbrauch	
					überhaupt (Spalte 4 minus 5)	auf den Kopf Liter
	1000 Hektoliter					
1	2	3	4	5	6	7
1886/87	45 068	135	45 203	1 071	44 132	94·6
1885/86	41 857	111	41 968	1 249	40 719	88·0
15jähriger Durchschnitt	39 426	108	39 534	784	38 750	88·2

[1]) Für das Brausteuergebiet Elsass-Lothringen und Württemberg Etatsjahre; für Bayern Kalenderjahre; für Baden Steuerjahre (1. December bis 30. November).

6. Ein- u. Ausfuhr im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Bier aller Art, auch Meth . .	168 650	1 314 754	155 991	1 298 399
„ Hopfen	13 235	136 971	12 212	176 225
„ Gerste	5 115 256	207 475	3 538 513	580 801
„ Malz	752 851	24 464	663 348	43 572

Wilhelm Windisch.

XXX. Spiritus.

1. Rohmaterial.

„Ueber Prämiirung neuer Kartoffelzüchtungen und Erprobung derselben auf Versuchsstationen", Vortrag von Heine-Emersleben (Z. f. Spir. 1887, 400).

Degenkolb hat Versuche über den Ertrag einiger der bekanntesten Kartoffelsorten angestellt, die folgendes Resultat hatten:

Sorten	Der Ertrag von je 12½ kg Saatgut war		
	kg	Stärke Proc.	Stärke kg
Cosmopolitan	125·50	13·5	16·98
Reichskanzler	259·15	24·0	62·20
Nassengrunder	321·45	21·6	69·43
Kornblume	132·80	21·8	28·95
Eos	240·00	23·1	55·44
Juno	124·50	20·7	25·77
Richter's Imperator	252·50	20·7	52·27
Hertha	210·85	18·4	38·79

(Z. f. Spir. 1887, 385).

Die wilde Kartoffel von Paraguay cultivirte und untersuchte Nobbe. Das spec. Gew. der Knollen betrug 1·0949 entsprechend 22·9 Trockensubstanz und 17·1 Proc. Stärke (nach Märcker). Der Solaningehalt beträgt 0·32 Proc. der frischen Kartoffel (der der gewöhnlichen nur 0·032—0·068 nach König). In Gehalt an Wasser, Roh- und Reinasche, Stärke, Fett- und Stickstoffsubstanz unterscheiden sich die Knollen der wilden Kartoffel nicht wesentlich von den durchschnittlichen der cultivirten Sorten. Die Stärkekörner sind eiförmig, der excentrische Kern liegt an der Schmalseite des Kornes. Es wird beabsichtigt, die geernteten Knollen an verschiedenen Orten weiter zu züchten und die Einwirkung von Kreuzungen auf die Pflanze näher zu verfolgen. (Z. f. Spir. 1887, 329.)

Ein neues Mittel gegen die Kartoffelkrankheit empfiehlt Fasquelle. Das Mittel, „Bordelaiser Brei" genannt, besteht aus einer Lösung von 8 kg käuflichem Kupfervitriol in 100 l Wasser, zu der eine aus 15 kg ungelöschtem Kalk und 30 l Wasser hergestellte Kalkmilch zugesetzt wird. Die Kartoffeln werden mit dieser Flüssigkeit nach der Häufelung mittelst eines „Pulverisateurs" bespritzt. Die Versuche mit diesem Mittel haben sich bewährt. (Z. f. Spir. 1887, 148.)

Ueber Verarbeitung von Melasse zu Alkohol sagt G. Czeczetka in der Z. f. Spir. 1887, 252, die Melasse sei sehr reich an Spaltpilzen und an flüchtigen Fettsäuren. Um jene zu tödten, erhitzt man die mit $^1/_3$ ihres Volumens an Wasser verdünnte Melasse mittelst reinen Dampfes bis zu 2 at. Ueberdruck. Das Wasser ist mit soviel Schwefelsäure versetzt, dass 100 cbcm der angesäuerten Melasse 1 cbcm Normalnatron zur Neutralisirung brauchen. Nach halb- oder einstündiger Wirkungsdauer der hohen Temperatur auf die Melasse sind alle Spaltpilze getödtet; nun lässt man die zu 2 at. gespannte Melasse durch eine ähnliche Vorrichtung, wie man sie bei Springbrunnen zur Herstellung von Wasserglocken benutzt, auf den lose bedeckten Vormaischbottich in dünner Schicht ausblasen, wobei ein als Aspirator benutzter Ventilator (Windflügel) die massenhaft aus der druckfrei werdenden Melasse entweichenden Dämpfe in's Freie schleudert. Auf diese einfache Weise werden die freien flüchtigen Fettsäuren und selbst etwa vorhandene freie salpetrige Säure entfernt.

2. Dämpfen.

Der Apparat zum Durchrühren und Kochen mittelst directen Dampfes von Krämer in Leipzig besteht aus einem in einem Spurlager gelagerten und durch eine Stopfbüchse mit dem Dampfzuleitungsrohr drehbar verbundenen centralen Dampfrohre, vier Zweigrohren mit seitlich gebogenen Ausflussspitzen und Rührarmen, welche nur wenig vom Boden des Kochgefässes abstehen. Der aus den Zweigrohren unter Druck austretende Dampf setzt durch Reactionskraft den Apparat in Umdrehung und erhitzt zugleich die Flüssigkeit. (D. P. 38151).

Die durch Dämpfen von Kartoffeln oder Getreide hergestellte Maische wird nach D. P. 38817 von Ad. Neumann in Arad nicht wie bisher aus dem Dämpfer direct nach dem Vormaischbottich, sondern erst in ein Vermittlungsgefäss, einen liegenden Cylinder, geführt, wo sich der Dampf vom weitaus grössten Teil von der Maische absondert. Von hier strömt er in einen Vorwärmer mit perforirter offener Damfschlange, in welcher er sich unter Erhitzung des Wassers condensirt und dabei zugleich die Maischpartikelchen, mit welchen er beladen war, an das Wasser abgiebt. Letzteres wird zur neuen Füllung des Dämpfers und zum Speisen der Dampfkessel verwendet.

3. Maischen.

a) **Theorie der Fermentwirkung.** Nach C. J. Linter jun. werden Gersten- und Malzstärke durch Diastase schon bei 50° C. erheblich, bei 60° C. so gut wie vollständig umgewandelt, während deren Verkleisterungstemperaturen bei 80 bis 85° C. liegt. Kartoffelstärke, deren Verkleisterungstemperatur 65° C. beträgt, wird dagegen bei 50° C. fast gar nicht, bei 60° C. wenig und erst bei 65° C, völlig umgewandelt.

Ueber ein neues, im Malzmaischen vorkommendes, Milchsäure bildendes Ferment berichtet P. Lindner (Z. f. Spir. 1887, 169); dasselbe vermehrt

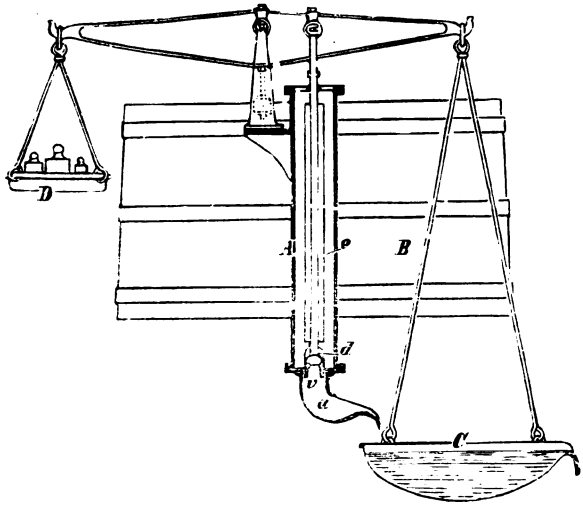
sich in neutraler Malzextractlösung ganz ungemein rasch unter Entwicklung einer äusserst kräftigen Säuerung und Verfärben der Malzextractlösung. Eine einstündige Einwirkung einer Temperatur von 40° R. auf den Organismus hemmt sein Fortkommen.

Ueber die Art der Schwächung, welche die Diastase durch Wärme erleidet, hat E. Bourquelot Versuche angestellt, die ergaben, dass nicht die Menge der Diastase durch die Wärme gemindert wird, sondern ihre Eigenschaften andere werden, es sei denn, dass man annimmt, die ungeschwächte Diastase bestehe aus mehreren löslichen Fermenten, welche mit der Erhöhung der Temperatur nach und nach zerstört werden. (C. r. **104**, 576).

b) Malzbereitung. (Siehe unter Bier. 2. Mälzerei).

c) Maischen und Kühlen. Der Ausflussregulator für Maische und andere Flüssigkeiten von R. Iges in Bayenthal besteht aus der Combination einer Waage mit einem Rohre *A*, dem Schwimmerventil *v e* in demselben und einem Ausguss *a*, welcher in die als Schale mit Ausguss ausgebildete Waagschale *C* mündet. Das die Ventilstange umgebende rohrförmige Schwimmgefäss *e* ist von gleichem Durchmesser wie der Ventilkolben *v*, damit sein Auftrieb stets den gleichen Unterschied mit der Belastung des Ventils ergiebt.

Fig. 208.



Läuft mehr Maische aus Rohr *d* durch Ausguss *a* in die Schale *C*, als man durch Einlegen von Gewichtsstücken in die Schale *D* festgesetzt hat, so senkt sich die Schale *C* und stellt das Ventil *v* so ein, dass der ausfliessende Maischstral die richtige Stärke erhält. (D. P. 38575.)

Der Gegenstrom-Erhitzer oder Kühler von Theisen & Langen in Cöln a. Rh. besteht aus mehreren übereinander liegenden, abwechselnd geneigten Sieben von gewelltem Blech oder Drahtgewebe, über welche Wasser herabrieselt, während ihm heisse Luft entgegenströmt. Das Wasser erhitzt sich, da es sowol seine Oberseite als auch wegen der Siebflächen seine Unterseite der heissen Luft darbietet, sehr rasch und kommt heiss

unten an. Die heisse Luft kann durch Gasbrenner entwickelt werden. Mittelst des Apparates kann man auch eine heisse Flüssigkeit durch einen kalten Luftstrom abkühlen. Die perforirte Fläche kann auch spiralförmig gewunden sein. (D. P. 40813).

Die Befestigung von Wellblechen in Rahmen für Condensations- und Kühl-Apparate, welche nach dem Gegenstromprincip oder mit Verdunstungskühlung eingerichtet sein können, bietet insofern Schwierigkeit, als die Wellen des einen Bleches sich möglichst tief in die Wellen des anderen Bleches einschieben lassen müssen, um für die Condensation, Kühlung oder Erhitzung genügend enge Canäle zu erhalten. Zur Befestigung der Wellbleche in den Rahmen benutzen Theisen & Langen in Cöln nach innen vorspringende, senkrechte oder schräg gestellte Flantschen oder Lappen oder senkrechte Umbiegungen der Wellblechkanten, welche durch Eingiessen, Löten oder Nieten mit dem Rahmen verbunden werden. (D. P. 41529).

Ernst Müller in Bromberg hat seine Maischreinigungsmaschine[1]) verbessert. Im Innern der rotirenden Siebtrommel, durch welche die Maische filtrirt, hängt an zwei Armen auf der Welle vertical verschiebbar eine konische Walze (die Druckwalze), welche durch die Drehung der Trommel selbstthätig in Rotation versetzt wird und hierbei die Maischrückstände an der Trommelwandung auspresst. Was an Rückständen dabei etwa an derselben haften bleibt, wird durch einen federnden Abstreicher entfernt, um die Siebfläche fortdauernd rein und wirkungsfähig zu erhalten. (D. P. 39347).

Bei dem Kühlapparat von Blaufuss-Weiss in Montpellier, besitzen die von Kühlwasser umgebenen Kühlkasten zwei schräg stehende, innen gerippte Platten als Seitenwände und entweder mehrere über einander liegende Verteilungsplatten oder einen gewölbten Verteilungsdeckel und ein mit grosser Geschwindigkeit zu drehendes vierflügeliges Windrad oder einen Ventilator, welcher aus in Kupferrahmen eingefassten Glasscheiben besteht und dazu dienen soll, die den Kühlapparat durch streichenden Dämpfe oder Flüssigkeiten in innige Berührung mit den Kühlflächen zu bringen. (D. P. 43131).

4. Gärung.

Heinzelmann bestätigt durch Versuche die Ansicht von Delbrück, dass bei dem Dickmaischverfahren in der Praxis die Temperatur in der gärenden Maische zu hoch gehalten und die Hefe durch den von ihr gebildeten Alkohol bei dieser Temperatur zur Nachgärung geschädigt werde. (Z. f. Spir. 1887, 132.)

Schrohe unterdrückte die Schaumgärung in einer Brennerei dadurch, dass er statt des gewohnten Hefequantums die zwei- bis dreifache Menge davon nahm. (Z. f. Spir. 1887, 393.)

Soyka hat den Einfluss fester Körper in einer Gärungsflüssigkeit studirt und hat festgestellt: 1. Mit der Abnahme der Bodenfeuchtigkeit wird die

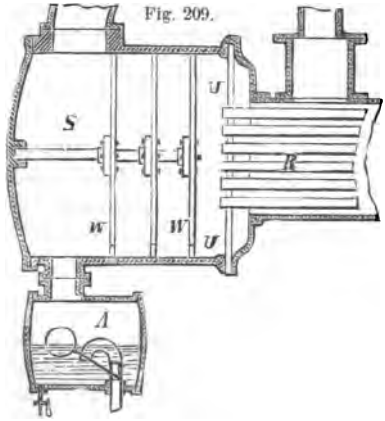
[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 341.

Gärung gehemmt event. aufgehoben. 2. Die Abnahme der Gärungsthätigkeit erfolgt nach zwei Seiten eines Gärungsoptimums mit zu- und abnehmender Wassermenge, resp. die Gärung wird unter gewissen Verhältnissen durch der Gärflüssigkeit zugesetzte feste Körper beschleunigt. (Z. f. Spir. 1887, 171.)

O. Heinecke in Berlin hat einen Filtrirapparat construirt, der dazu dient, zwecks Controle des Gärungsprocesses stets eine geringe Menge der gärenden Würze in filtrirtem Zustande vorrätig zu haben, welche sich in demselben Stadium der Gärung und Säurebildung wie die gesamte mit Trebern gemischte Maische befindet. Letzteres ist beim üblichen Filtriren einer Probe der Maische nicht mehr der Fall, da die Maische sich während der Dauer der Filtration verändert. Der Apparat besteht aus einem durch Schraubstangen gespannt gehaltenen beiderseits geschlossenen Filtrirschlauche und einer Klemme zum Einsenken des Schlauches in oder unter die Maische. Innerhalb dieses Filtrirschlauches, welcher aus Gaze, aus Metall, Seide, Wolle oder Baumwolle hergestellt ist, setzt sich der Gärungs- und Säurebildungsprocess in genau derselben Weise wie in der ausserhalb befindlichen mit Trebern durchsetzten Maische fort. (D. P. 38531.)

H. T. Yaryan in Toledo (Ohio, V. St. A.) hat einen Vacuum-Destillir- und Verdampfapparat construirt, bei welchem die zu verdampfende Flüssigkeit durch die von Heizdampf umgebenen Rohre eines horizontalen Röhrenheizkörpers *R* (Fig. 209) zum Verdampfen gebracht wird. Die gleichzeitige gleichmässige Verteilung der Flüssigkeit in sämtliche Rohre erfolgt durch eine verstellbare, mit konischen Stiften besetzte Platte *P* (Fig. 210), welche die Einflussöffnungen der Rohre mehr oder weniger verschliesst. Das aus den Rohren austretende Gemisch von Dampf und concentrirtem Saft passirt einen Saftabschneider *S* (Fig. 209), dessen Scheidewände *W* abwechselnd an je einer Seite mit Verbindungsöffnungen versehen sind, sodass das Saftdampfgemisch einen langen gewundenen Weg zurückzulegen hat. Der Saft gelangt in einen zweiten und dritten Apparat von gleicher Einrichtung aufs neue zur Verteilung, während der Saftdampf, wie bei den üblichen Dreikörperapparaten der Zuckerfabriken, zur Beheizung dieser Apparate dient. Die eine Stirnwand des Röhrenheizkörpers ist am Umfange *U* (Fig. 209) verbreitert, derart, dass sie wie ein vibrirendes Diaphragma wirkt, um den Unterschied in der Ausdehnung der kupfernen Verdampfungsrohre und der eisernen Wandung des Apparates durch Temperaturänderungen unschädlich zu machen. Um, wie erforderlich, die Verteilungskammer und das zu der-

Fig. 209.



selben führende Rohr beständig mit Saft gefüllt zu halten, ist unter dem Saftscheider ein Cylinder *A* mit einem Schwimmerventil angeordnet. Die Stiftenplatte wird durch einen mehrarmigen Hebel *H* regulirt, welcher in zwei Stopfbüchsen *SS*¹ geführt und durch einen Wasserverschluss *V* unter vollkommen luftdichter Abdichtung in die Verteilungskammer des Vacuumapparates eingeführt wird. (D. P. 42502.)

Fig. 210.

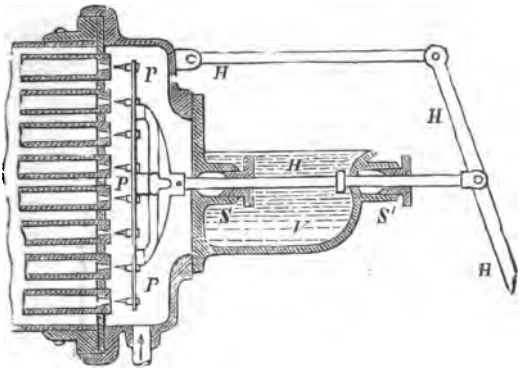
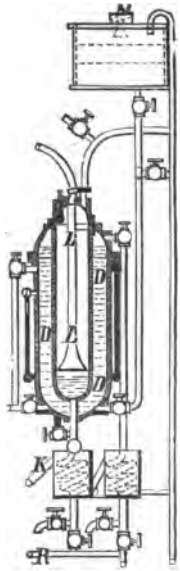


Fig. 211.

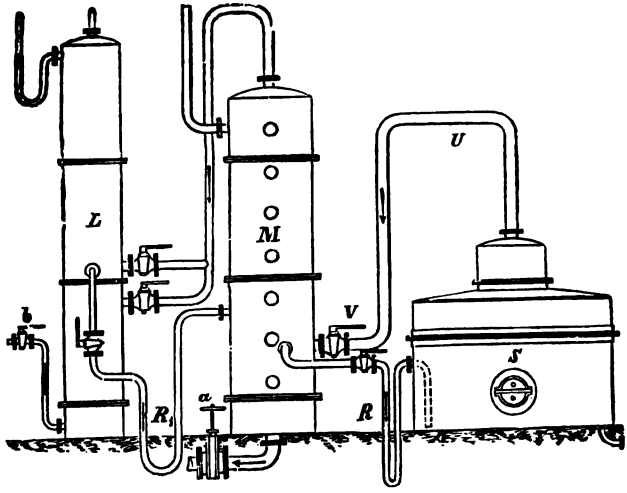


Zur wiederholten Rectification des Spiritus mittelst erhitzter trockener Luft benutzt Cattanagh in Providence V. St. A. verticale doppelwandige Cylinder, deren Doppelwandungen oder Aussenkammern *D* zur Kühlung von dem in einer Colonne zu destillirenden Spiritus nach einander durchflossen werden, während das Condensat in dem Cylinder selbst (der sog. Innenkammer) durch Einleiten heisser Luft mittelst des unten trichterförmig erweiterten Luftrohres *L* zum Aufkochen gebracht wird. An den unteren Teil der Innenkammern schliessen sich kleine Kühler *K* an, aus denen durch ein gemeinsames Rohr *R* eine Pumpe das Condensat aufnimmt und zum Reservoir für den noch einmal zu rectificirenden Spiritus zurückführt. Drei der im Vorstehenden geschilderten Cylinder oder Destillirblasen sind mit einer Destillircolonne und mehreren Nebenapparaten combinirt. (D. P. 39888.)

Bei dem Maischbrenn- und Spiritusrectificirapparat von J. Scheibner in Berlin, Fig. 212, ist die Maischcolonne *M* und die Luttercolonne *L*, welche über einander oder neben einander angeordnet sein können, mit einer daneben stehenden Spritblase *S* durch ein Uebersteigrohr *U* für den Alkoholdampf und ein Rücklaufrohr *R* für das Phlegma verbunden. Durch diese Anordnung wird bezweckt, die Maisch- und Luttercolonne, deren eigentlicher Zweck das Abtreiben des Alkohols aus der Maische bildet, nachdem diese Operation beendet ist, auch zum Rectificiren des gewonnenen Rohspiritus zu benutzen und dadurch die für die Spiritusfabrikation erforderlichen Apparate wesentlich zu vereinfachen. Man hat vor der Rectification nur die

Maische- und Luttercolonne mit Wasser durchzuspülen, die Abflussrohre für Schlange *a* und Lutter *b* abzusperren und darauf beide Colonnen bis zur Höhe des Ansatzes der Phlegmenrücklaufrohre *R R*¹ mit Wasser zu füllen

Fig. 212.



und dadurch ihren unteren Teil ausser Betrieb zu setzen. Bei Anordnung der Rücklaufrohre *R R*¹ ist für das zum Rücklauf der Phlegmen erforderliche Gefälle gesorgt. Nach Oeffnen des Verbindungshahnes *V* und Einlassen von Dampf in die Heizschlange der Spritblase beginnt die Rectification. (D. P. 42907.)

Die Destillationscolonne von Piot in Somanie ist aus rinnenförmigen Abteilungen gebildet. Sie bestehen aus Einsätzen *E* mit einer hin- und hergehenden Rinne und Hauben *H*, welche mit ihren Rändern in diese Rinne eintauchen, so dass der Alkoholdampf beim Passiren der Colonnen gezwungen ist, das Condensat in der Rinne auf einer sehr grossen Fläche verteilt zu durchkochen. Die Rinnen der Einsätze sind abwechselnd auf entgegengesetzten Seiten durch Ueberfallrohre *U* verbunden. (D. P. 39479).

Fig. 213.

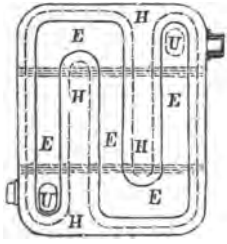
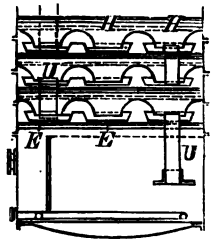


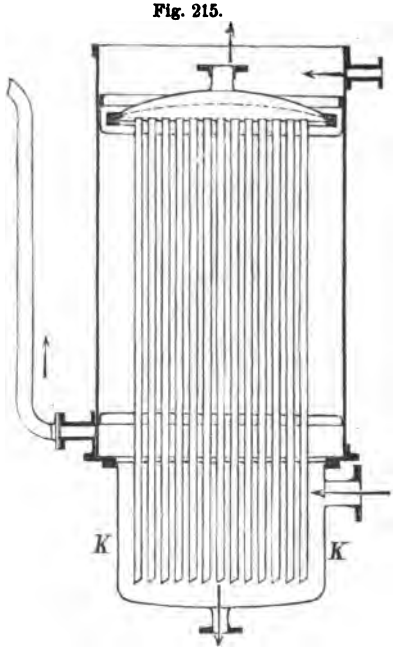
Fig. 214.



C. Heckmann's Rectificationsapparat hat jetzt folgende Einrichtung. Unter dem Röhrencondensator mit verticalen Kühlrohren ist eine Kammer *K* angeordnet, in welche hinein die Kühlrohre verlängert sind, so dass sie mit offenen schräg abgeschnittenen Enden frei in derselben hängen.

Die durch den Condensator zu dephlegmirenden Alkoholdämpfe treten in diese Kammer ein und erhitzen die in den Kühlrohren herabrinnende condensirte Flüssigkeit wieder auf ihre eigene Temperatur, so dass der mitcondensirte Alkohol aus derselben sich wieder verflüchtigt, wenn die Alkoholdämpfe darauf in den Rohren emporsteigen. Das Kühlwasser bewegt sich in absteigender Richtung. (D. P. 39557).

Fig. 215.



Béchaux in Pruntrut hat bei seinem Apparat zur ununterbrochenen Destillation und Rectification [1]) zwischen den einzelnen Schlangengängen der in einem Wasserbade liegenden eckigen Rohrschlange, in welcher der Spiritus unter Rectification herabrieselt, dampfdichte Abschlüsse und getrennte Dampfableitungsrohre angebracht, welche gruppenweise durch Kühler geleitet sind. Ferner ist mit dem Apparat ein Kühler mit zwei Rücklaufcondensirschlangen combinirt. (D. P. 39238.)

Zur Reinigung des Rohsprits benutzen Grote & Pinetta in Guatemala ein Präparat, welches man durch zweistündiges Glühen von 1 Teil Salpeter (Kaliumnitrat) und 2 Teilen kohlensaurer Magnesia (z. B. in Form von gemahlenem Magnesit) auf Rotglut erhält, und welches infolge dessen Magnesia und Kaliumnitrit enthält. Man lässt das Präparat im Vorwärmer mit dem Rohspiritus einige Stunden lang in Berührung und destillirt darauf. Bei Anwendung des Präparats, dessen Wirkung noch nicht näher aufgeklärt ist, wird bei der Destillation das Fuselöl möglichst lange zurückgehalten. Das letztere geht zu Ende der Destillation fast vollständig abgesondert über. Man verwendet auf 100 l Rohspiritus 45 bis 60 g von dem Präparate und braucht den Spiritus nicht zu verdünnen. (D. P. 41678).

Bang & Ruffin in Paris haben ihr Verfahren zur Entfuselung von Rohspiritus [2]) in der Weise verbessert, dass sie, statt den Spiritus mit Petroleumäther ausschütteln, wobei der Aldehyd nur schwer von letzterem aufgenommen wird, den Aldehyd vorher mit Alkali verharzen, da das Aldehydharz sich in Petroleumäther leichter löst als der Aldehyd. Man setzt zu dem Rohspiritus in Zwischenräumen von mehreren Stunden so

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 320. — [2]) Techn. chem. Jahrb. 9. 343.

lange (etwa 24 Stunden lang) Natronlauge, bis die Alkalität nicht mehr verschwindet, sondern der Spiritus dauernd alkalisch bleibt. Erst dann nimmt man das Ausschütteln mit Petroleumäther vor. Sollte der gereinigte Spiritus eine zu starke Alkalität besitzen, so wird er vor der Rectification neutralisirt. (D. P. 39785.)

Zur Reinigung von Rohspiritus benutzt E. Holtz in Berlin Fehling'sche Kupferlösung. Die Alkoholdämpfe werden durch die siedende heisse Kupferlösung, welche zwischen dem Destillirapparat und dem Kühler eingeschaltet ist, geleitet. Hierbei werden die beigemengten Fuselöle unter Bildung eines roten Niederschlages von Kupferoxydul zu Valeriansäure, Buttersäure und Propionsäure oxydirt, welche Kupfersalze bilden, während die Alkalität der Lösung allmälig bis zur völligen Neutralität abnimmt und ihre Farbe aus Dunkel blau ins Grünliche übergeht. Vor anderen bekannten Oxydationsmitteln für den gleichen Zweck sollen die alkalischen Kupferlösungen den Vorteil bieten, den Aethylalkohol selbst nicht anzugreifen. Die abfallenden Chemikalien werden wieder aufgearbeitet. (D. P. 39146.)

J. Traube und G. Bodländer in Hannover vermischen zur Trennung von Gemischen von Aethylalkohol oder Methylalkohol und Wasser von Fuselöl und ätherischen Oelen 40 Liter Rohspiritus mit einer Lösung von 30 bis 40 kg wasserfreiem Natriumcarbonat oder Ammoniumsulfat in 1 hl Wasser bei Temperaturen von 20 bis 40° C. Es bilden sich alsdann zwei scharf getrennte Flüssigkeitsschichten, von welchen die untere fuselfreien oder fuselarmen Alkohol, die obere dagegen neben Alkohol das Fuselöl und die etwa vorhandenen ätherischen Oele enthält. Aus der unteren Schicht wird, eventuell nach Ausscheidung der letzten Spuren Fuselöl durch nochmalige Wiederholung des Verfahrens, der reine, fuselfreie Alkohol abdestillirt, während die zurückbleibenden Salzlösungen wiederholt verwendet werden. Aus den oberen, das Fuselöl enthaltenden Schichten kann durch Wiederholung des Verfahrens noch Alkohol gewonnen werden. Statt Rohspiritus soll auch Methylalkohol und statt der genannten Salze Kaliumcarbonat, Kalium- und Natriumhydroxyd, Natriumphosphat, Natrium-, Ammonium-, Magnesium- oder Zinksulfat oder Kali- oder Ammoniakthonerdealaun sich für das Verfahren eignen. (D. P. 41207.)

5. Untersuchung von Spiritus.

Claudon und Morin fanden Cognac folgendermaassen zusammengesetzt: Wasser 18·5, Aethylalkohol 10·5, Propylalkohol 8·3, Isobetylalkohol 3·2, Norm. Butylalkohol 34·5, Amylalkohol 24·1, Essenz, höhere Alkohole 0·9. Aus der grossen Menge des gefundenen Butylalkohols glauben sie schliessen zu müssen, dass im Wein ein Bacterium in grosser Menge sein müsse, welches Glycerin und Zucker in Buttersäure und Butylalkohol verwandelt. (C. r. 1887, Apr.).

Salzer fand 1·5 g Vanillin im Hektoliter Alkohol. Er glaubt, dass dasselbe dem Sprit seitens der Fabrikanten zur Verdeckung des Fusel-

geruchs absichtlich zugesetzt wird. Die etwa 1 ℳ kostende Menge dürfte zur Verdeckung des Fuselgeruchs noch gewinnbringend anzuwenden sein.

Beckurts, Schmidt & Trommsdorf meinen, dass man die natürliche Bildung des Vanillins nicht ohne weiteres als unmöglich von der Hand weisen dürfe. Nach Reinke scheint die Bildung von Vanillin bei der Lagerung von Feinsprit in Fässern bestimmter Holzbeschaffenheit unter dem Einfluss von Spiritus und Luft vor sich zu gehen. (Z. f. Spir. 1887, 331).

Reinke untersuchte eine Anzahl deutscher Luxusliqueure; in folgender Tabelle ist das Resultat der Untersuchung übersichtlich zusammengestellt.

	Spec. Gew.	Alkohol	Extract	Polarisation	Directe Kupferreduction	Reaction	Farbe	Geschmack
Mandarinen-Ginger of East-India	1·1343	32·03 Vol. Prc.	41·71 Proc.	40·1 Proc. Rohrzucker	nicht	zart sauer	rot*)	nach Ingwer.
Litthauer Magenbitter	0·9692	46·64	10·95	9·48	„	„	rot*)	nach Calmus. Nelken, Zimmt.
Angostura . . .	0·954	49·66	5·85	4·16	„	neutral	orangerot bis braun	nach Zimmt und Nelken.
Absynth . . .	0·9195	59·18	0·29		„	„	gelbgrün	stark ätherisch, n. Fenchel u. Anis.
Curaçao	1·0439	40·20	25·45	22·50	Spuren	zart sauer	braungelb	nach Apfelsinen u. Pommeranzen.
Chartreuse . . .	1·0799	42·18	36·11	34·35	nicht	neutral	gelb	süsslich, scharf aromatisch.
Cacao	1·1338	26·68	40·68	39·4	minimal	„	gelbbraun	Cacao- u. Vanille-Geschmack.
Pfeffermünzliqueur	1·0661	34·61	27·92	27·8	nicht	„	farblos	stark nach Pfeffermünz.

In Spanien werden jetzt sämtliche ausländische Alkohole, die in den spanischen Douanen präsentirt werden (der deutsche Spiritusexport nach Spanien ist sehr beträchtlich) nach folgenden zwei von der spanischen Regierung vorgeschriebenen Methoden geprüft. „1. In ein ganz reines Probirglas werden ca. 2 cbcm des zu untersuchenden Alkohols hineingelassen. Auf diesen Alkohol giesst man mit Vorsicht an den Wänden des Glases hinuntergleiten lassend ein gleiches Volumen reiner farbloser 66grädiger Schwefelsäure. Man beobachte erst, ohne zu schütteln, ob sich eine farbige Zone zwischen den beiden Schichten der Säure und des Alkohols bildet und hierauf schüttle man das Glas, damit sich die beiden Flüssigkeiten vermischen, indem man beobachtet, ob die Mischung nach einer Viertelstunde Farbe annimmt. Wenn man bei Ausführung dieser Operation zuerst die gefärbte Zwischenzone und hierauf bemerkbare Färbung beobachtet, ist der Alkohol unrein und deswegen verwerflich zum Trinken. 2. In ein ganz reines Probirglas giesse man ungefähr 4 cbcm Alkohol und auf diesen Alkohol alsdann ein gleiches Volum Kalilauge, hergestellt aus einem Teil Potasche und 3 Teilen aqua destillata. Man schüttelt dann das Glas, um beide Flüssigkeiten zu mischen und hat zu beobachten, ob die Mischung gelbe Färbung annimmt, indem man das Glas durch Stralenbrechung betrachtet oder gegen das Licht hält. Wenn die Flüssigkeit durch Stralenbrechung eine

*) Nachgewiesen wurde Anilinrot.

bemerkbare gelbe Färbung zeigt, so ist der Alkohol als unrein zu betrachten und deswegen ungeeignet zu Trinkzwecken, ohne dass das gelbliche Aussehen der Flüssigkeit, welches in dem Meniscus durch Reflection zu Tage treten könnte, ein Hindernis für seine Annahme wäre. Für beide Operationen wird die Beobachtung während einer Viertelstunde für jede genügen." (Bezüglich der Prüfung mit Schwefelsäure ist zu bemerken, dass dieselbe ganz ohne Wert ist, wenn man bedenkt, dass selbst der feinste Reinsprit eine Färbung damit giebt, wenn er auch nur geringe Mengen organischer Substanz aus dem Holz der Fässer und Spunde aufgenommen hat, die doch gewiss nicht gesundheitsgefährlich ist. D. Ref.)

Die für die Prüfung der Denaturirungsmittel bestellten amtlichen Chemiker haben für die Prüfung des Holzgeistes und der Pyridinbasen bestimmte Anweisungen erhalten, die in der Z. f. Spir. 1887, 344 veröffentlicht sind.

Zahlreiche vergleichende Untersuchungen im Kaiserlichen Gesundheitsamt zwischen den einzelnen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Fuselöls im Branntwein haben ergeben, dass die verschiedenen Methoden, die Traube vorgeschlagen hat (Capillarimeter, Stolagmometer), unbrauchbar sind. Für brauchbar wurde bei Innehaltung sämtlicher Vorschriften die Methode nach Röse (Ausschüttelung mit Chloroform und die erfolgende Volumvermehrung des letzteren) befunden. (Arb. a. d. K. Gesamt 1888).

6. Rückstände der Spiritusbereitung.

Heinzelmann untersuchte Kartoffeltreber, abgeschieden aus Maischen durch den Müller'schen Entschälungsapparat aus der Fabrik von Eberhardt in Bromberg. Dieselben enthielten 70 Proc. Wasser und 30·0 Proc. Trockensubstanz, bestehend aus 19·5 Proc. Schalen, 10·5 Proc. Extract. (Z. f. Spir. 1887, 177).

Ueber Schlempefütterungsversuche mit Milchkühen berichtet André-Limbach in Z. f. Spir. 1887, 321.

Als Mittel gegen Schlempenmauke haben sich nach Mitteilungen von Neuhauss Einreibungen mit Lanolin sehr gut bewährt, namentlich wenn man dem Lanolin etwas Bilsenkraut zusetzt. Die Beulen an den erkrankten Körperteilen des Viehes verschwinden bei Anwendung dieser Einreibungen in wenigen Tagen.

Der Schlempe-Trockenapparat von Klaunig besteht im wesentlichen aus drei teils eingemauerten, teils mit Holz verschalten Kesseln aus Schmiedeeisen. Alle drei Kessel besitzen je zwei horizontale, concentrische Rührwerke; das äussere dient als Abstreicher der Wandungen und hat ausserdem die Bestimmung, dem inneren, welches als Schleuderapparat construirt ist, die zu trocknende Masse zuzuführen, um eine Knollenbildung zu verhüten. In dem ersten Kessel wird das Trockengut nun bis zu einem bestimmten Concentrationsgrade eingedickt und durch eine Pumpe nach dem dritten befördert. In diesem Kessel erfolgt die Eindampfung schon zu einem beträchtlichen Trockengrade und fällt durch geeignete Construction selbstthätig nach dem zweiten, in welchem die vollständige Eintrocknung vor sich geht. Im zweiten und dritten Kessel verursacht ein kräftig wirkender Ex-

haustor oder Ventilator ein Vacuum, unter welchem eine Verdampfung erfolgt. Bei dem ganzen Processe findet eine Anwendung eines Filters oder einer Presse wegen des bekanntlich hierdurch stets verursachten grossen Verlustes an löslichen Stoffen von grossem Nährwert nicht statt. Die Leistung des Apparates stellt sich so, dass in 59 Stunden 57550 l Schlempe mit 4000 kg Kohle eingedampft werden. Die getrocknete Schlempe hat nach Untersuchungen von Soxhlet folgende Zusammensetzung:

	I	II		I	II
Wasser	5·96	14·52	stickstofffreie Extractstoffe	32·07	34·89
Protein	28·00	21·44	Rohfaser	13·27	12·97
Fett	14·46	5·70	Mineralbestandteile	6·14	10·48

Der Preis für eine maschinelle Anlage obigen Betriebes, zum Trocknen von täglich ca. 10000 Ctr. Schlempe würde sich auf ca. 35000 ℳ belaufen.

7. Presshefenfabrikation.

Ueber die Berechnung der Ausbeute von reiner Hefe aus dem gemaischtem Material giebt Durst einige Normen. Er weist darauf hin, dass man den Wassergehalt des Stärkemehls stets in Rechnung zu ziehen hat, den er auf 33 1/2 Proc. angiebt. Ein Stärkemehl mit 0 Proc. Wasser giebt 1·6 Proc. mehr Hefenausbeute als ein Stärkemehl mit 33 1/3 Proc. Wasser. (Z. f. Spir. 1887, 174.)

Durst bringt den Stickstoffgehalt des Roggens in directen Zusammenhang mit der Hefenausbeute. Zahlreiche Versuche, die er anstellte, beweisen, dass, je stickstoffreicher der Roggen, desto höher die Ausbeute und, was die Hauptsache, desto gärkräftiger die Hefe. (Z. f. Spir. 1887, 157, 177.)

Ueber die Milchsäure und ihre Anwendung in der Spiritus- und Presshefefabrikation berichtet Hatschek (Z. f. Spir. 1887. 118.)

J. Klix in Gronowo bei Tauer und J. Geyer in Löbau, Westpreussen, haben eine Vorrichtung zum Bewegen von Kühlschlangen in Hefebottichen angegeben (D. P. 38818); Fricke in Harburg, Maschine zum Pressen und Zerteilen von Hefe. D. P. 38946.)

Zur Herstellung von Weinhefe nach dem Verfahren der Gebrüder Patte und E. Sarant in Paris setzt man dem durch Auspressen von etwa 115 kg Weintrauben gewonnenen Most, sobald die natürliche Gärung begonnen hat, etwa 400 g Catechu und 400 kg Glucose, welche etwa 5 Proc. Dextrin enthält, hinzu und lässt den Gärprocess bei 25—30° C. verlaufen. Um den directen Zutritt der Luft zum Gärbottich zu hindern, ohne dem freien Entweichen der Kohlensäure Schranken zu setzen, bedeckt man den Gärbottich mit einem Deckel, welcher aus zwei Metallgeflechten und einer zwischen dieselben gelegten Lage gekämmter Baumwolle besteht. Als Hefenährsalze setzt man, was übrigens als im wesentlichen bekannt nicht mit patentirt ist, der Hefemaische Kalk und Ammoniaksalze der Weinsäure und Phosphorsäure zu (im Ganzen 1/2 bis 1 kg auf 1000 kg Most). Die sich bei der Gärung bildende Hefe wird wie üblich gesammelt und gepresst. Sie soll die Bierhefe, welche die Erfinder nur als eine entartete natürliche Hefe ansehen, in allen Gärungsgewerben ersetzen. Man hat dabei stets auf das

Einhalten einer Temperatur von 25—30° C. bei der Gärung und auf gute Filtration der in die Gärbottiche gelangenden Luft zu achten. Bei der Gärung mit Weinhefe soll sich im Gegensatz zur Bierhefe kein Isobutylalkohol bilden und demgemäss der gewonnene Spiritus frei sein von dem der Gegenwart von Isobutylalkohol zugeschriebenen trotz aller Reinigungsverfahren hartnäckig zurückbleibenden specifischen Geruche des Spiritus von 84·5° Tralles, welcher Geruch in dem aus Wein abdestillirten Alkohol nicht vorkommt. Der gewonnene Spiritus soll vielmehr dem letztgenannten Alkohol ähnlich sein und einen von Kennern sehr gesuchten angenehmen Geruch und Geschmack besitzen. (D. P. 40321.)

B. Fricker in Magdeburg benutzt das von den Kartoffeln abgepresste Fruchtwasser, welches Nährstoffe für Hefebildung enthält, oder statt dessen das erste Spülwasser (50 l auf 50 kg Kartoffeln) zur Hefebereitung. Dasselbe wird mit Grünmalz (3 bis 6 kg auf 50 kg Kartoffeln) eingemaischt, geklärt und gekühlt. Die erhaltene Maische, welche am Saccharometer etwa 10 Grad zeigt, wird mit rein gezüchteter Mutterhefe versetzt und bei 28° C. zur Vergärung gestellt, worauf man nach 10 bis 12 Stunden die als Schaum abgeschiedene Hefe abnehmen kann. (D. P. 39144.) Wilhelm Windisch.

Statistik.

1. Zahl und Betriebseinrichtung der im Branntweinsteuergebiet vorhandenen Brennereien nach dem Stande am Schlusse des Etatsjahres 1886/87.

Zoll- und Steuer-Directivbezirke	Zahl der vorhandenen Brennereien	Darunter (Sp. 2) Brennereien, welche nach Maassgabe ihrer Einrichtung									
		a) mittelst einer Destillation Branntwein bereiten						b) die Branntweinbereitung nicht in einer Destillation beenden:			
					Hierunter (Sp. 5)						
		zu 80 Proc. nach Tralles und mehr	unter 80 Proc.	Zusammen	mit continuirlichem Apparat	mit Blase und mit ohne Dampfapparat		mit Maisch- oder Vorwärmer	ohne Maisch- oder Vorwärmer	Zusammen	Hierunter (Sp. 11) mit besonderer Rectificirblase
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Dir.-Bez. Ost- u. Westpreussen . .	652	621	29	650	213	437	—	2	—	2	1
„ Brandenburg und Pommern	1015	948	9	957	555	398	4	18	40	58	26
„ Posen . . .	450	449	1	450	240	209	1	—	—	—	—
„ Schlesien . .	1049	650	20	670	151	511	8	74	305	379	20
„ Sachsen . . .	371	247	29	276	80	194	2	77	18	95	44
Uebr. preuss. Dir.-Bez..	4901	59	312	371	99	231	41	1251	3279	4530	1090
Zusammen Preussen	8438	2974	400	3374	1338	1980	56	1422	3642	5064	1091
Königreich Sachsen . .	663	623	17	640	16	621	3	9	14	23	3
Hessen	652	5	271	276	16	198	62	194	182	376	27
Thüringen und Anhalt.	116	95	10	105	20	85	—	8	3	11	1
Mecklenburg, Oldenburg, Braunschweig, Lübeck	135	74	13	87	38	49	—	38	10	48	20
Elsass-Lothringen. . .	30348	8	50	58	18	37	3	46	30244	30290	94
Zusamm. Deutsches Reich	40352	3779	761	4540	1446	2970	124	1707	34095	35812	1236
Am Schluss d. Etatsjahes 1885/86	40442	3824	767	4591	1411	3056	124	1702	34149	35851	1200

2. Zahl, Gattung und Betriebsumfang der innerhalb des Branntweinsteuergebiets im Betriebe gewesenen Brennereien für das Etatsjahr 1886/87.

Zoll- und Steuer-Directivbezirke	Anzahl der im Betriebe gewesenen Brennereien	Darunter in Verbindung mit Hefenfabrikation	Von den in Sp. 2 nachgewiesenen Brennereien verarbeiteten hauptsächlich				Von den Brennereien, welche mehlige Stoffe oder Melasse verarbeiten, hatten an Branntweinsteuer zu entrichten			
			mehlige Stoffe		Melasse	andere nichtmehlige Stoffe	bis 1500 ℳ	über 1500 bis 6000 ℳ	über 6000 bis 15000 ℳ	über 15000 ℳ
			Kartoffeln	Getreide						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Dir.-Bez. Ost- u. Westpreussen . . .	602	5	595	5	1	1	51	172	217	161
„ Brandenburg u. Pommern.	973	61	895	77	—	1	50	115	359	448
„ Posen	442	2	439	2	—	1	8	19	98	316
„ Schlesien . .	944	29	612	329	—	3	295	160	256	230
„ Sachsen . . .	339	18	231	103	3	2	58	112	109	58
Uebrige preuss. Directivbezirke	3 816	1 209	307	2 315	1	1 193	1 488	878	181	76
Zusammen Preussen	7 116	1 324	3 079	2 831	5	1 201	1 950	1 456	1 220	1 289
Königreich Sachsen. .	604	8	561	37	—	6	99	370	112	17
Hessen	373	—	186	—	—	187	143	37	5	1
Thüringen und Anhalt	95	—	91	2	—	2	20	32	28	13
Mecklenburg, Oldenburg, Braunschweig, Lübeck	121	46	49	72	—	—	13	43	43	22
Elsass-Lothringen . . .	21 864	1	103	13	—	21 748	110	5	1	—
Zus. Deutsches Reich	30 173	1 379	4 069	2 955	5	23 144	2 335	1 943	1 409	1 342
Im Jahre 1885/86 . . .	33 892	1 343	4 252	2 982	18	26 690	2 288	1 978	1 326	1 610

3. Einnahme von Branntwein im Branntweinsteuergebiet für die Etatsjahre 1886/87 und 1885/86.

Etatsjahre	Bruttoertrag der Branntweinsteuer im Branntweinsteuergebiet	Uebergangsabgaben	Ausgleichungsabgabe	Eingangszölle von ausländischem Branntwein	Gesamtbruttoertrag der Steuer und des Zolls (Sp. 2—5)	Steuerrückvergütungen für ausgeführten und zu technischen Zwecken verwendeten Branntwein	Nettoertrag der Steuer und des Zolls im Branntweinsteuergebiet	
							im Ganzen (Sp. 6 minus 7)	auf den Kopf
	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	ℳ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1886/87	57 188·6	100·0	2·5	3 609·3	60 900·4	14 895·1	46 005·3	1·23
1885/86	65 852·2	105·1	2·5	1 987·8	67 947·6	17 855·3	50 092·3	1·35

XXXI. Fette, Harze, Seifen etc.

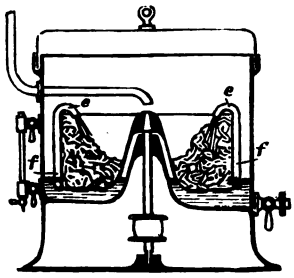
1. Fette, fette Oele und Wachs.

Unter dem Namen Ravisonöl kommt neuerdings das Oel von *Sinapis arvensis L.*, Ackersenf, von Frankreich und Belgien aus in den Handel. Ackersenföl, Huile de Ravison d' Odessa, Charlok oil. Dies hat roh eine bräunlichgelbe, raffinirt fast goldgelbe Farbe, hat einen erdigen Geruch und kratzenden Geschmack, bei 15° C. die Consistenz des Rüböls und ein spec. Gew. von 0·9150–0·9160, wird bei —19° C. fest. Es findet in der Seifenfabrikation Verwendung.

Zu gleichem Zwecke, ferner als Brennöl und zur Bereitung von Türkischrotöl wird über Lissabon und London in grossen Mengen das früher medicinisch gebrauchte Purgirnussöl, Höllenöl, Oleum infernale, von *Jatropha Curcas L.* aus Indien als Curcasöl in den Handel gebracht. Purgir nut oil, Huile de Pignon d' Inde. Es ist strohfarbig, fast geruchlos, schmeckt etwas brennend, ist bei 0° C. trübe, bei 12° C. fest und hat ein spec. Gew. von 0·9152. Es ist in Alkohol fast unlöslich.

Eug. Cuvelier in Thomery (D. P. 42325) zerkleinert und presst Mohnsamen, Leinsamen oder Raps mittelst eines hin- und hergehenden einfachen Pressstempels durch Stahlplatten mit scharfkantigen konischen Löchern oder Schlitzen von etwa 4 mm Breite. Der Brei wird in einen schmalen Cylinder gedrückt, welcher aus einer grossen Anzahl von Ringen mit radialen konischen Oeffnungen von 0·1 mm Breite gebildet ist und zur Trennung des Oeles von den Rückständen dient. Am Ende des Cylinders ist ein konischer Austrittsstutzen mit einem belasteten Deckel angeordnet, durch welchen die Rückstände unter bestimmtem Drucke den Cylinder verlassen. Der Presskolben bewegt sich in der Minute 30 mal hin und her. Zur Vervollständigung der Zerkleinerung lässt man den Samen zuerst zwei grössere Oeffnungen (von 8 bis 9 mm Durchmesser) und darauf fünf kleinere (von 4 mm) passiren. Vorstehendem Verfahren wird vom Erfinder eine energischere Zerkleinerung zugeschrieben als dem üblichen Zermahlen in Kollergängen oder Zerquetschen zwischen Walzen.

Fig. 216.

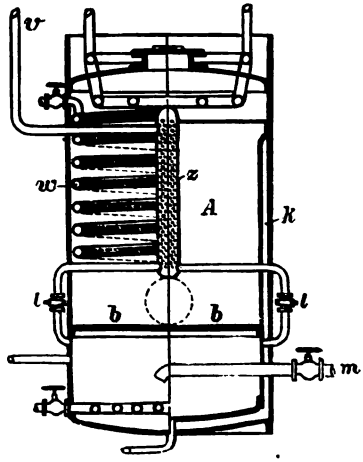


An Extractionsapparaten bringt Ad. Schulze in Halle zur Aufnahme des Extractionsgutes eine rotirende Trommel an. Die Centrifugentrommel ist an ihrer Peripherie mit zwei oder mehreren Röhren *e f* versehen, welche geneigt am Rande der Trommel angeordnet sind und beim Rotiren derselben wie Schaufeln wirken, indem sie das Lösungsmittel, welches die zu extrahirende Substanz bereits durchdrungen hat, fortwährend aufs neue auf die Substanz zurückführen, wodurch eine vollständige

Sättigung des Lösungsmittels mit dem in der Substanzenthaltenen Fett bezweckt wird.

Wilhelm Büttner in Gummersbach, hat wieder eine Aenderung mit seinen Extractionsapparaten vorgenommen. (D. P. 40001).[1]) In der Mitte des Extractors *A*, welcher entweder mit einer Dampfschlange *w* oder einem Heizmantel *k* und mit einem durchlochten Boden *b* versehen ist, ist ein durchlochtes Rohr *s* angeordnet, welches mittelst des Rohres *v* an einen Saugapparat angeschlossen ist. Die durch den Saugapparat abgesaugten Producte gelangen in einen Condensator. Das zu extrahirende Material liegt auf dem Boden *b* und umgiebt das Rohr *s*. Das durchlochte Rohr *s* dient dazu, um nach beendeter Extraction die Dämpfe des Lösungsmittels aus der Mitte des Extractors abzusaugen. Das Rohr *s* kann durch die Rohre *l* mit dem unteren Teile des Extractors verbunden sein und dann dazu dienen, warme Luft, Gase oder Dämpfe, die durch Rohr *m* zugeführt werden, in die Mitte des Extractors zu leiten. Dies geschieht besonders, wenn man die zu extrahirenden Materialien im Extractor trocknet.

Fig. 217.



Zum Raffiniren und Klären von rohem Baumwollensamenöl nehmen nach dem V. St. P. 365921 R. Hunt & E. Wilson, Liverpool zuerst Natriumsilicat, nachher Chlorkalk mit einer Säure.

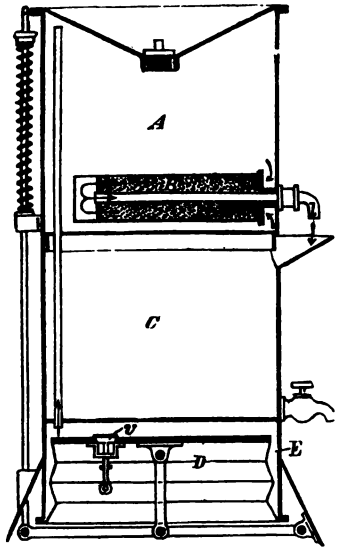
Bleichen der Oele wird bewirkt, indem man 30 kg des zu bleichenden Oeles nach und nach zu einer Lösung von 1 kg Kaliumpermanganat laufen lässt und das Gemisch während 2 Tagen öfter umschüttelt. Alsdann giebt man noch 20 kg Wasser und 5 kg Salzsäure von 20—22° B. zu und rührt abermals stark durch. Nach einigen Tagen trennt man das saure Wasser vom Oele, wäscht dieses zur Entfernung anhängender Säure mit warmem Wasser und filtrirt schliesslich durch Kohle. Pol. Notizbl. 1887. **42**, 16. Die Oele leiden durch das Chlor jedenfalls stark.

Otto Rieck in Mülheim a. Rhein hat einen Filtrirapparat zur Reinigung von Oel und dgl. construirt. (D. P. 39951.[2]) Derselbe, Fig. 218, enthält drei Räume *A C E*, von denen *A* das Oel aufnimmt und eine Filterkammer *B* enthält, *C* als Sammelraum für die gereinigte Flüssigkeit dient und *E* einen durch Feder- oder Gewichtswirkung bethätigten, mit Ventil *v* versehenen Gebläsebalg *D* aufnimmt. Beim Filtriren comprimirt man mittelst des Gebläses die Luft in *A* und treibt das Oel in der Richtung des Pfeiles durch die Filter-

[1]) Techn. chem. Jahrb. 8, 329. [2]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 866.

kammer *B* und Rohr *l* nach *C*. Sind die Poren des Filters verstopft, so treibt man Luft und das aufgesaugte Oel in entgegengesetzter Richtung durch das Filter, indem man mittelst des Gebläses bei Schluss des Ventiles *v A* evacuirt.

Fig. 218.



Ein Verfahren zur Aufarbeitung des Suinters ist von A. von Rad in Pfersee bei Augsburg angegeben (D. P. 42173). Der durch Fällen der Wollwaschabwässer mit Kalk erhaltene Niederschlag wird zunächst bei alkalischer Reaction mittelst alkalischer Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat oder Chlorkalk, von Farb- und Riechstoffen befreit. Durch Extraction mit geeigneten flüchtigen Lösungsmitteln erhält man reine neutrale Wollfette von verschiedener Consistenz. Bei der auf einander folgenden Extraction des Suinters mit hochgradigem Alkohol, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Benzol, endlich mit Aether und Chloroform erhält man bei der ersten Operation die weichste, bei der letzten mit Aether und Chloroform ausgeführten die härteste, d. h. an Cholesterin und Isocholesterin und deren Aethern reichste Sorte, während Benzin, Schwefelkohlenstoff, Benzol die mittleren Sorten ergeben. Die Consistenz dieser Wollfette liegt zwischen der des Schweineschmalzes und der des Wachses. Das harte Wollfett soll nun für die Zwecke der Pharmacie und Kosmetik nicht durch Zusatz von Kohlenwasserstoffen (Vaselin), welche angeblich die Haut reizen, oder Fetten und Oelen, welche ranzig werden, zu Salben verarbeitet werden, sondern durch Beimengung der neutralen Aethyl- und Methyläther der Oelsäure oder der Ricinusölsäure. Diese Gemische nennt der Erfinder „Lanesin“. Die nach Extraction des Suinters zurückbleibenden Kalkseifen werden mit Schwefelsäure von einem solchen Concentrationsgrade zersetzt, dass dadurch eine trockene krümelige Masse entsteht, welche ohne weitere Bearbeitung mit fettlösenden Flüssigkeiten extrahirt werden kann.

Bei dem Fällen der Waschwässer aus Wollwäschereien oder Kämmereien mit Chlorcalciumlösung setzt Graff in Lesum bei Bremen der letzteren so viel Salzsäure zu, als erforderlich ist, das in den Waschwässern enthaltene kohlensaure Alkali in Alkalichlorid überzuführen, damit durch dasselbe nicht neben den Kalkseifen und Wollfett gleichzeitig kohlensaurer Kalk gefällt wird, welcher den Niederschlag unnütz vergrössert und die weiteren Operationen erschwert. Der Säurezusatz ist so zu bemessen, dass nach der Fällung der Waschwässer die Flüssigkeit neutral, keinesfalls aber sauer reagirt (D. P. 41557).

2. Fettsäuren, Glycerin, Seifen, Kerzen.

Zur Gewinnung fester krystallisirter alkoholartiger bezw. ätherartiger Körper, sowie freier Oelsäuren aus den Abgängen der Hirse, des Reis, des Mais, Hafers und ähnlicher Körnerfrüchte werden nach Rappaport in Breslau (D. P. 40265) diese Substanzen der chemischen Extraction mittelst Benzins unterworfen. Das gewonnene Extract wird mit wenig Alkohol versetzt und nach erfolgter Klärung durch Filterapparate filtrirt. Der Rückstand auf den Filtern, d. i. der krystallisirte Alkohol, wird mit Alkohol, Aether oder alkalischen Laugen ausgewaschen und dann durch Umkrystallisiren aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff weiter gereinigt. Man gewinnt auf diese Weise aus der Hirse einen festen Körper, welcher Passicol genannt wird, und in dem alkoholischen Extract freie Oelsäure. Das Passicol bildet grosse, durchsichtige und farblose, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 285; es ist in Wasser unlöslich, in Aethylalkohol und Aether schwer, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich und eignet sich zur Herstellung widerstandsfähiger Lacke, zu Räucherzwecken, sowie als Ausgangsmaterial zur Darstellung complicirter Kohlenstoffverbindungen.

Zum Oxydiren von Oel presst man nach A. Brin, Middlesex (Engl. P. 12652) durch das Oel einen Strom Sauerstoff. Der Process wird in einem Behälter mit Doppelwänden und rotirenden Rührern vorgenommen.

Zur Oxydation von Thran und Fischfett wird nach Schill & Seilacher in Stuttgart (D. P. 39952) das auf ca. 120° C. erhitzte Fett in einer Kammer durch erhitzte Luft zerstäubt. Ein Teil des Staubes schlägt sich in der Kammer wieder nieder, wodurch man ein geruchloses Fett erhält. Der grössere Teil des Fettes entweicht aber aus der Kammer als Nebel und wird erst in mehreren anstossenden Kammern, welche mit vielen Widerstand bildenden Querwänden versehen sind, verdichtet. Das hier gewonnene Product ist weiter oxydirt, als das in der ersten Kammer gewonnene; es wird sowol rein, als auch mit Wasser vermischt als Moëllon und Degras in den Handel gebracht; es kann auch in der Seifenfabrikation und als Ersatz für Tournantöl in der Färberei verwendet werden.

Nach dem Zusatz D. P. 42308 kann man die Oxydation auch in der Weise ausführen, dass man durch das auf 90° C. erhitzte Fett oder eine Emulsion desselben mit 15 Proc. Wasser und 0·1 Proc. Soda einen fein verteilten Strom Luft leitet oder das Fett mit 1·5 Proc. einer 2—3procentigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd bei 30° C. innig mischt, wobei sich das Fett unter schwacher Erwärmung bis zum talgartigen Brei verdickt.

Die Behandlung von Oelen, welche zum Einfetten von Wolle, zur Seifenfabrikation, als Schmiermittel und Beizen dienen sollen, geschieht nach dem Engl. P. 449/1887 von J. Y. Johnson in London nachstehend: Mineralöle, welche aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} bestehen, werden oxydirt und dadurch verseifbar gemacht. Dies geschieht durch Erhitzen derselben mit Oxyoleinsäure oder irgend einem ranzig gewordenen Fett oder fettem Oel auf etwa 160°. Harzöle werden ebenso behandelt. Ein anderes Verfahren

besteht darin, einen Strom Chlorgas durch das Oel bei Anwesenheit von Alkalien oder alkalischen Erden zu leiten. Die so oxydirten Mineralöle sollen im Gemisch mit 2 bis 10 Proc. Pflanzenölen besonders als Mordants in der Färberei dienen.

Die Reinigung des Leinöles für die Zwecke der Seifensiederei mittelst Aetzalkali ergiebt immer noch ein gelbliches Product. Ein besseres, fast farbloses Leinöl wird durch Raffination mit 3 Proc. Schwefelsäure und nach der Klärung durch Behandlung in einem anderen Bottich mit 2 Proc. Aetzalkali gewonnen. Die milchig-trübe Mischung kann nach 12 Stunden verseift werden. Corps gras. 1887, 13, 255.

Gefüllte Seife erhält auf einfache Weise M. O. Hara, Brooklyn (V. St. P. 371093) durch Bildung einer heissen Emulsion aus Cocosöl, Palmöl, Salz und Wasser, der man weiterhin noch Palmöl, Baumwollensamenöl und Talg zusetzt. Der siedenden Emulsion wird dann Natronlauge von derselben Temperatur zugesetzt und das Gemisch so lange erhitzt, bis die Verseifung vollendet ist, schliesslich wird noch Wasserglas untermischt. Nach dem Erkalten wird das fertige Product in Stücke geschnitten.

Carl Polóny in Wien stellt Natronseife bei Verseifung der Fette mittelst Ammoniak her. (D. P. 43340). Man erhitzt etwa 34 Tle. Fett oder Oel mit 31 Tln. Ammoniak vom Vol. Gew. 0·96 bis 0·875 unter einem Drucke von 2 bis 5 at mehrere Stunden lang auf 50 bis 100° C. und setzt dann die Lösung von Chlornatrium zu der gebildeten Ammoniakseife hinzu (auf 100 kg der letzteren 15 bis 20 kg Chlornatrium) und zwar vorsichtig und allmälig, um das plötzliche stückweise eintretende Ausscheiden der sich bildenden Natronseife zu verhindern, und kocht unter Umrühren auf Kern, wozu 3 Stunden genügen. Aus der Mutterlauge, welche Chlorammonium enthält, wird durch Destillation mit Kalk das Ammoniak wiedergewonnen.

Linget und Viaudey, Paris (D. P. 40101) gewinnen bei der Verseifung der Fette und Oele gleichzeitig eine glycerinhaltige Lauge, indem sie 15 Tle. Aetznatron, 15 Tle. Kochsalz, 100 Tle. Fett mit Wasser 2 bis 3 Stunden kochen. Es scheidet sich dabei eine fast neutrale glycerinhaltige Lauge ab, welche getrennt wird. Die abgeschiedene Seife wird dann auf Kern weiter, die Lauge auf Glycerin verarbeitet.

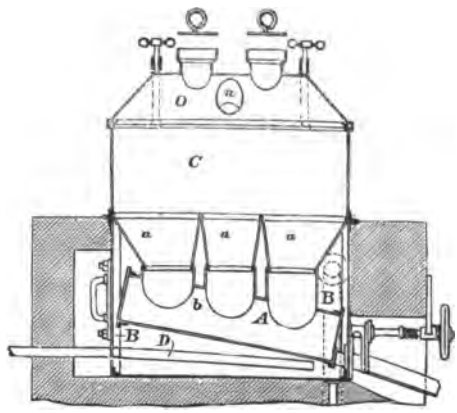
Gerippte, geprägte und gemusterte Kerzen fertigt Joseph Hamacher in Trier (D. P. 40097) dadurch an, dass die glatten Kerzen in warmem Wasser gehörig gewärmt auf Platten gelegt werden, in welche das zu gebende Muster eingravirt ist. Die Platten können aus Metall, Holz, Stein, Marmor etc. hergestellt sein. Die Kerzen werden dann mit Rollbrettern, in welchen das gleiche oder auch event. ein anderes Muster eingravirt ist, gerollt und bekommen dadurch die verschiedenartigsten Prägungen.

3. Harze, Kautschuk und Firnisse.

Dem Engl. P. 5270/1886 zufolge behandelt J. B. Melvin in Lowell Massachusetts) die Harze zur Erlangung einer grösseren Härte, nachdem

dieselben in einem Kessel geschmolzen sind, unter Umrühren mit Zink- Blei-, Eisen- oder Manganoxyd ($2^1/_2$ bis 25 Proc. bis die Masse nahezu oder ganz hart geworden ist, darauf wird die Masse wieder erhitzt, bis sie völlig flüssig, d. h. bei etwa 189° C. chemische Reaction eingetreten ist.

Fig. 219.



Lehmann in Dresden, Burger und Seifert in Zwickau benutzen zum Schmelzen des Copals und Bernsteins den aus trichterförmigen Röhren *a* und einem sie verbindenden schrägen Sammelrohr *b* bestehenden Schmelzraum *A*, welcher von einem dampfdichten Mantelgefäss *B* ungeben ist. In *B* wird durch das durchlochte Rohr *D* stark überhitzter Dampf eingeleitet. Ueber dem Schmelzraum *A* liegt der Steigraum *C*, auf welchem eine mit Helmrohr *n* versehene Haube *o* befestigt ist. (D. P. 40892).

Ein Verfahren zur Herstellung einer Masse, welche im flüssigen Zustande als Firniss dient und im festen Zustande zu Platten, Blättchen und Fäden verarbeitet wird, ist Gérard in Paris patentirt worden. (D. P. 40383). 1 Tl. Gelatine und 2 Tle. Trinitrocellulose werden einzeln in Eisessig gelöst, die Lösungen werden vermischt und dann mit soviel Eisessig versetzt, dass das Gewicht im Ganzen 25 Tle. beträgt. Diesem Gemisch setzt man, um die Producte schwer verbrennlich zu machen, Chlorcalcium, und, um sie geschmeidig zu machen, etwas Kleber, Glucose, Honig, Glycerin, Ricinusöl oder manganhaltiges Leinöl hinzu. Aus der Mischung kann man Fäden ziehen, die man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels durch Kochen in einer Lösung von Eisenchlorür oder Eisenacetat denitriren kann. Will man Blätter herstellen, so zieht man die Lösung auf eine Glasplatte und lässt sie trocknen. Bei Verwendung als Firniss setzt man der Lösung zweckmässig etwas Gummilack hinzu.

Zur zolltechnischen Unterscheidung von Leinöl und Leinölfirniss giebt Finkener in den Mitt. a. d. Kgl. Versuchsanst. zu Berlin folgendes an: Leinöl sieht in einem etwa 15 mm weiten Reagensglase bei durchfallendem Lichte gelb, Leinölfirniss braun aus. Wird ein Tropfen des Oeles auf einer Glasplatte mit dem Finger zu einer kreisförmigen Schicht von etwa 4 cm Durchmesser ausgebreitet, so fühlt sich das Leinöl nach 24 Stunden noch schlüpfrig an, während der Firniss klebrig oder selbst fest geworden ist. Schüttelt man 12 cbcm des Oeles mit 6 cbcm einer Bleioxyd enthaltenden Glycerinlösung in einem Reagensglase kräftig durch und stellt

das Glas dann etwa 3 Minuten in kochendes Wasser, so bildet der Firniss eine salbenartige Masse, das Leinoel dagegen zwei flüssige Schichten, von denen die untere wasserhell ist. Ein auch nur mit 25 Proc. Leinölfirniss vermischtes Leinöl lässt sich auf diese Weise vom reinen Leinöl unterscheiden. Zur Herstellung der Bleilösung löst man 100 g krystallisirtes Bleiacetat in 150 cbcm Wasser und 32 g wasserfreiem Glycerin. Die etwas trübe Lösung wird aufbewahrt und zur Ausführung des Versuches werden 5 cbcm davon in einem Reagensglase mit 100. 20 Proc. wässrigem Ammoniak von 0·925 spec. Gew. vermischt und dann mit 12 cbcm Oel geschüttelt.

Eine einfachere Unterscheidung seit alters her beruht auf dem Vermischen gleicher Teile Leinöl resp. Firniss mit Kalkwasser. Das Leinöl giebt eine gelbe Emulsion, der Firniss scheidet das Kalkwasser wieder aus.

4. Schmiermittel.

B. J. Hicks in Middlesborough (D. P. 41361), benutzt zur Herstellung fettiger und plastischer Schmiermittel folgendes Verfahren: Animalisches Fett wird bei Siedetemperatur mit geschmolzenem Pech event. unter Zusatz von Kreide und Graphit zusammengerührt, das Gemisch bis auf Handwärme abgekühlt und darauf eine zu Brei verwandelte vegetabilische Substanz, wie Kartoffeln, Runkelrüben, Kohlrüben oder Mangoldwurzel, als wärmeabsorbirender Bestandteil gut unter die obige Masse gemischt.

Schatteles und Klein in Lugos, Ungarn (D. P. 40445) stellen eine Masse zum Verschmieren der Fugen von Fässern durch Zusammenschmelzen von 15 Gewichtsteilen Vaselin, 5 Gewichtsteilen Paraffin und 1 Tl. Guttapercha her. Der geschmolzenen Masse werden 35 Gewichtsteile Kaolin beigemischt, das Ganze wird tüchtig zusammengerührt und abgekühlt.

Die Bereitung von Emulsionen pflanzlicher und tierischer Fette, Mineralölen, Paraffin, Wachs und Stoffen, welche in Wasser nicht oder wenig löslich sind, giebt A. Blackhie in Wadhurst (Engl. P. 3266/1886) folgend an. Für tierische und pflanzliche Oele, sowie für Chloroform und ähnliche wenig lösliche Flüssigkeiten wird eine Lösung von Gelatine bereitet, die mit $^1/_{12}$ Alkalicarbonat oder -phosphat versetzt wird. Mit dieser Lösung werden 24 bis 36 Tle. Oel u. dgl. emulgirt. Für Mineralöle wird eine Lösung von 1 Pfd. Seife in 1 Gall. Wasser, mit Stärkekleister versetzt, angewendet. Mit Schwefelalkalien oder Arsenik und Glycerin gemischt, sollen diese Emulsionen zur Zerstörung von Ungeziefer dienen.

Zur Reinigung von Putzbaumwolle und Putzlappen verarbeitet K. Mönkeberg in Hecklingen, Anhalt, (D. P. 42520), das genannte, bisher sehr wenig verwertete Material in der Weise, dass er es zuerst in warmen Räumen, in Holzverschlägen fest auf einander gepackt, einige Zeit einer Selbsterhitzung überlässt, infolge deren die in dem Putzlappen enthaltenen Oele die teerartigen und verharzten Substanzen auflösen, darauf diese Lösung durch Pressen möglichst entfernt und alsdann die Lappen schichtweise mit Knochenkohle und Gerberlohe in einem Gefässe verpackt, ein Rohpetro-

leumdestillat hindurchdestillirt und dann weiter mit überhitztem Dampf so lange destillirt, bis sämmtliche Teer-, Oel- und Harzschmieren entfernt sind, worauf noch eine Waschung folgt.

Ein Apparat zum Filtriren gebrauchter Schmiermaterialien ist auch von H. A. Flebbe in Bergedorf (D. P. 42306) construirt worden. Der Apparat bildet einen von einem Dampf- oder Heisswassermantel umgebenen Cylinder, welcher vier flache Filtrirbeutel über einander enthält (Fig. 220). Zum Einklemmen derselben innerhalb des Cylinders dienen zusammenziehbare Ringe, von deren durch Scharniere verbundenen Teilen zwei nach innen eingezogen und beim Einklemmen gegen die Wandung des Cylinders gespreizt werden (Fig. 221). Die Filterbeutel sind auf diese Weise leicht auszuwechseln. Das durch die Erwärmung dünnflüssig werdende Schmiermaterial durchdringt nach einander sämtliche vier Filter.

Fig. 220.

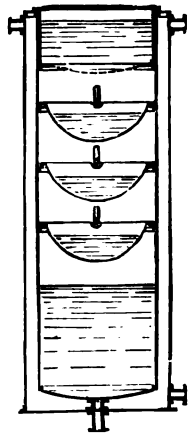
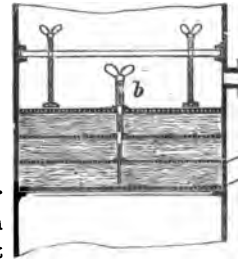


Fig. 221.

Fig. 222.



A. Koellner in Neumühlen bei Kiel hat seine combinirte Filterschicht zum Filtriren von Oel und anderen Flüssigkeiten verändert. (D. P. 40264)[1]). In der Filterschicht sind Zwischenlagen angeordnet, welche Gewindelöcher haben und mit in die Gewindelöcher passenden Stellschrauben versehen sind, so dass sie mittelst dieser Stellschrauben, im Falle die Filterschicht zu fest zusammengepresst worden ist und nicht genügend Oel hindurchdringen lässt, hoch- und auseinandergeschraubt werden können, wodurch ein Auflockern der Filterschicht stattfindet. Man kann nun in der Filterschicht mehrere Zwischenlagen *a* mittelst einer Stellschraube *b*, welche mit mehreren Gewinden von grösseren und kleineren Durchmessern und dementsprechend von grösseren und kleineren Steigungen versehen ist, hoch- und auseinanderschrauben.

Statistik.

C. Schaedler.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Fichtenharz (Terpentinharz, Colophonium, Glaspech), Terpentin . . .	638 117	82 871	498 527	57 094

[1]) Tech. chem. Jahrb. 5, 360; 9, 364.

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Terpentinöl und anderes Harzöl . .	115 588	13 496	104 807	16 581
„ Kautschuk und Guttapercha, roh oder gereinigt	25 151	2 104	21 551	1 787
„ Olivenöl (Speiseöl) in Fässern . .	27 880	2 860	28 204	2 518
„ Olivenöl in Fässern, amtlich denaturirt	77 810	—	68 940	—
„ Leinöl in Fässern	414 930	1 110	397 342	1 128
„ Palm- und Cocosnussöl	135 112	116 875	110 773	116 828
„ Cacaoöl (Cacaobutter) in consistenter Form	2 022	83	1 953	17
„ Rüböl, Rapsöl in Fässern	1 675	99 969	1 157	67 667
„ Schmalz von Schweinen und Gänsen, sowie andere schmalzartige Fette .	396 458	211	419 821	383
„ Stearin- und Palmitinsäure, Paraffin, Walrat und ähnliche Kerzenstoffe .	9 524	23 012	11 313	19 846
„ Fischspeck, Fischthran	120 613	2 700	119 690	2 994
„ Talg, auch gepresst	82 465	10 044	64 907	8 867

XXXII. Wasser.

1. Atmosphärische Wässer.

Julius Stoklasa (CBl. Agric. Ch. **16**, 361) bestimmte den Gehalt der atmosphärischen Niederschläge an Ammoniak und Salpetersäure im Jahre 1883/84. Die Versuche beziehen sich auf die Umgegend von Kollin. Bemerkenswert ist, dass nach einem starken Gewitter in 100 000 Tln. Schnee 25·37 Tle. Salpetersäure und 9·53 Tle. Ammoniak vorhanden waren.

Max Müller (Z. angew. Ch. **1** (1888), 240) hat gefunden, dass die Zerstörung von aus Zinkblech gefertigten Fallröhren dem Ammoniakgehalt des Regenwassers und des Schnees zugeschrieben werden muss. Die Untersuchungen stellten fest, dass der Schnee im Stande ist, der Atmosphäre kräftig Ammoniak zu entziehen. Schnee, der lange gelegen hat, ist besonders in den oberen Schichten reich an Ammoniak.

2. Tellurische Wässer.

E. Hjelt (Chem. CBl. 1888, 686) führte eine Untersuchung des Meerwassers in den südwestlichen Scheerenbuchten Finnlands und im Bottnischen Meerbusen aus. Das Wasser enthielt 78·29—79·63 Kochsalz in 1000 Tln., 10·21—11·17 Magnesiumchlorid, 5·05—5·63 Magnesiumsulfat und 4·91—5·28 Calciumsulfat. — E. Paternó (Palermo 1887) hat die chemische Analyse der Wässer von Scillato und des Meerbusens von Palermo analysirt und in einer Brochüre veröffentlicht. In dieser Arbeit werden ausserdem die chemischen Methoden der Wasseruntersuchung einer Kritik unterworfen.

Ph. Bedson (J. Chem. Ind. 1887, 712) teilt die Zusammensetzung zweier Wässer aus Kohlengruben der Grafschaft Durham mit.

Wasser I (Redheug-Grube).	Wasser II (Wardley-Grube) enthielt mg. i. d.	
1 372	—	Bariumchlorid
21 058	20 021	Calciumchlorid
3 127	2 770	Magnesiumchlorid
59 265 / 3 58	53 530	Natrium- und Lithiumchlorid
	620	Calciumsulfat
	21	Magnesiumsulfat
	1 080	Eisensulfat
85 180	58 176	

An Gasen enthielt	Wasser I	Wasser II
Kohlensäure . .	81·14	79·7 cbcm für 100 cbcm Gas.
Stickstoff	13·29	17·13 „
Sauerstoff	—	0·4 „
Sumpfgas	5·20	1·4 „

E. Egger (Notizbl. des Ver. f. Erdk. **4**, 10) hat 1. das Mainwasser und die darin suspendirten Stoffe, 2. das Rheinwasser und seine suspendirten Bestandteile analysirt und bringt 3. neue Beiträge zur Hydrologie für die Provinz Rheinhessen; letztere umfassen die Ortschaften der Kreise Oppenheim und Worms.

Schoeller (Ber. **20**, 1784) hat die Natur und Beschaffenheit einiger Flusswässer aus dem Stromgebiete des Rio de la Plata (La Plata-Wasser, Uruguay-Wasser, Rio-Negro-Wasser) untersucht.

In seiner Arbeit über Thenardit-Lagerstätten in Russland hat Wladimir Markownikoff (Chem.-techn. Z. **5**, 418) auch die Zusammensetzung der an Glaubersalz reichen Astrachanischen grossen und kleinen Marmyschansky-Seen" veröffentlicht.

Ein artesischer Brunnen zu Augustine (Florida), der 420 m tief war und täglich 30 Mill. Liter Wasser gab, besass nach Kennish (Sill. Am. J. [3] **34**, 70) eine Temperatur von 30°.

Konya (Z. Mineralw. Fabr. **4**, 7) hat die Soolquelle von Slanic untersucht; ebenda (S. 21) befindet sich die Analyse des Wassers aus dem Soolbade Goczalkowitz (Schlesien).

Die Analyse der Mutterlauge und des salzhaltigen Wassers eines in der Nähe der Stolipin'schen Mineralquellen gelegenen Sees hat Peter Bulitsch (J. pr. Ch. **35**, 360) ausgeführt. Bei einem spec. Gew. von 1·0348 bei 18° enthielten 1000 Tle. Wasser 45·48 Tle festen Rückstand, mit 18·5 Tln. Chlornatrium. In hervorragenden Mengen fanden sich noch Chlormagnesium, Chlorkalium und Calciumsulfat vor.

S. M. Losanitsch (Ber. **20**, 1114) teilt die Analysen von 7 serbischen Mineralwässern mit, deren Temperaturen von 8 und 71° schwankten.

Nach Reibenschuh (Z. Mineralw. Fabr. **4**, 68) enthält die bei Radkersburg in Steiermark aufgefundene Hygiea-Sprudelkronenquelle in 1000 pn. ℒ 0·8 Natriumcarbonat, 0·11 Kaliumcarbonat, 0·17 Magnesiumcarbonat bei 1·55 Tln. fixen Bestandteilen. Der Kohlensäuregehalt betrug 30·48, darunter 0·58 halbgebundene, 2·46 freie Kohlensäure. Das Wasser ist absolut frei

von organischen Stoffen. — Die von Meunier (C. r. **103**, 1205) untersuchten 3 Quellen bei Kapoerrau enthielten 15·87—28·78 feste Bestandteile in 1000 Wasser, welche im übrigen eine ähnliche Zusammensetzung zeigten, wie die von L. Smith analysirten Wässer von Chili in Peru. — Die Mineralquelle von Shrothleybridge bei Durham besitzt nach Henry Teile (Journ. Soc. Chem. Ind. **7**, 14) bei 10° Wärme und einem sp. Gew. des Wassers von 1·0019 im Liter 0·0569 Bariumchlorid, 0·26 Chlorcalcium, 0·0065 Chlorlithium, 0·0437 Chlormagnesium, 0·0513 Kaliumchlorid, 1·733 Natriumchlorid, 0·396 Calciumbicarbonat, 0·0155 Eisenbicarbonat, 0·0075 Brom- und 0·000056 Jodmagnesium, 0·083 freie Kohlensäure.

Das Wasser des Tönnissteiner Heilbrunnens im Brohlthale nahe bei Burgbrohl ergab bei der Analyse, welche B. Lepsius (Ber. **21**, 552) ausgeführt hat, pro Liter:

Kaliumsulfat	0·072 g	Natriumcarbonat	2·47 g
Natriumsulfat	0·153 „	Calciumcarbonat	0·404 „
Natriumjodid	0·000 035 „	Magnesiumcarbonat	1·213 „
Natriumchlorid	1·402 „	Ferrocarbonat	0·401 „
Natriumbromid	0·000 64 „	Gesamtfixa	5·814 „
Lithiumcarbonat	0·00 48 „		

Die halbgebundene Kohlensäure betrug 1·301, die freie 2·799 g, der Gesamtgehalt derselben 8·613 g. — Cl. Stackmann (Pharm. Z. f. Russ. **26**, 433) erhielt bei der Untersuchung der Quelle von Kalti-Tschinar und des Sees der Durun'schen Höhle im Transkaspischen Gebiete folgende Zahlen:

	See von Durun	Kalti-Tschinar
Gesamtrückstand (110°)	2·66	4·94 g i. L
Kali	0·021	0·1389 „ „
Natron	0·58	1·688 „ „
Magnesia	0·37	0·214 „ „
Eisenoxydul	0·0038	0·0025 „ „
Schwefelsäure	1·011	1·615 „ „
Kohlensäure	0·0807	0·1330 „ „
Chlor	0·3798	0·8522 „ „

Godeffroy (Ztschr. allg. öst. Apoth.-Ver. **43**, 358) fand in der Koczer „Hunyada Lajos" Bitterquelle, wie dieselbe in den Handel gebracht wird, im Liter 53·61 feste Stoffe gelöst, darunter 31·61 Bittersalz, 15·71 Glaubersalz, 1·68 Gips, 1·37 Chlornatrium, 3·12 kohlensaures Natron.

Die Mineralquellen von Bella-Vista bei Cartago in Costa-Rica (Centralamerika) besitzen nach H. Polakowski (Z. Mineralw. Fabr. **4**, 124) bei einer Temperatur von 55° in 1 Unze 0·2 g Eisencarbonat, 0·1 Magnesiumcarbonat, 0·4 Calciumcarbonat, 0·2 Chlormagnesium, 0·7 g Chlornatrium und Chlorkalium, 0·1 Magnesiumsulfat nnd 0·3 Calciumsulfat, haben also eine ähnliche Zusammensetzung wie die Wasser von Baden, Wiesbaden, Karlsbad u. a. —

In dem Wasser der Stahlquelle von Tršic bei Olmütz sind nach Fr. Stolba (Listy Chem. **11**, 244; Cem. CBl 1887, 999) in einem Liter 93·928 mg Eisencarbonat gelöst, ausserdem

24·03 mg	Mangancarbonat	25·99 mg	Natriumchlorid
241·46 „	Calciumcarbonat	9·55 „	Kaliumchlorid
73·49 „	Magnesiumcarbonat	4·029 „	Kaliumsulfat.
2·02 „	Ferrophosphat.		

Das Flitwickwasser (40 Meilen von London) ist nach William Johnstone (Analyst. **12,** 90) sehr reich an Eisen (1·921 Tle. Ferrosulfat und 0·015 Ferrisulfat im L.) „Apocrensaures" Eisen ist im L. 1·39 und „crensaures" Eisen 0·268 g enthalten.

Die chemische Untersuchung der Schwefelquelle des Bades Wending im Ries ergab nach H. Trillich (Cem. Z. **11,** 210 Rep.) in 1000 Tln:

Bariumsulfat	0·00145 g	Magnesiumbicarbonat	0·3313 g
Calciumsulfat	0·3209 „	Ferrodicarbonat	0·00447 „
Kaliumchlorid	0·1022 „	Jod	0·00002 „
Natriumcarbonat	0·0078 „	Schwefelwasserstoff	0·00083 „
Lithiumcarbonat	0·0023 „	oder 0·56 cbcm bei 7·2° und 22·57 cbcm Sauerstoff und Stickstoff.	
Calciumbicarbonat	0·1206 „		

Dambergis (Ber. **20,** 3328) beschreibt die heissen Schwefelquellen von Methana (bei Piräus). Die Temperatur der 4 Quellengruppen wechselt zwischen 26·4—31° C., das spec. Gew. zwischen 1·02865—1·02882. Das Wasser enthielt die *Beggiatoa nivea*. Die Hauptquelle ergab im L.:

Chlornatrium	29·763 g	Calciumcarbonat	0·46 g
Chlorkalium	0·696 „	Magnesiumcarbonat	0·255 „
Chlormagnesium	0·3694 „	Summe der festen Bestandteile	38·99 „
Brommageesium	0·0584 „	Freie Kohlensäure	0·7218 „
Calciumsulfat	2·135 „	Schwefelwasserstoff	0·0109 „
Magnesiumsulfat	1·848 „		

Ed. Willm (C. r. **104,** 1178) untersuchte „die eigentlichen und entarteten Schwefelthermen von Olette" (Ost-Pyrenäen). Die Therme Cascade erreicht eine Temperatur von 79·4° und enthält in 0·265—0·275 g Rückstand pro Liter reichliche Mengen Schwefelnatrium und Natriumhyposulfit. Andere Quellen besitzen bis auf die Abwesenheit der genannten Verbindungen eine ähnliche Zusammensetzung, ausserdem aber Salpetersäure.

A. Hague (Sill. Am. J. [3] **34,** 171) hat die arsenhaltigen Wässer im National-Park (Yellowstone) und die daraus abgeschiedenen Absätze von Skorodit untersucht. Der Arsengehalt (As^2O^3) beträgt 0·0018—0·11 g pro Liter Wasser; erwähnenswert ist noch der hohe Gehalt an Boraten (0·0317 und 1·95 g Borsäure pro Liter). — Fr. Raspe (D. Med. Z. 1887, No. 57) liefert eine Zusammenstellung des Arsengehaltes der verschiedenen natürlichen Mineralwässer (siehe auch: Heilquellenanalyse von Fr. Raspe, Dresden 1885).

E. Fazio (Giorn. intern. Science Med. **a.** $^8/_9$; Chem. CBl. 1887. 1429) untersuchte eine Anzahl von eisenreichen und schwefelwasserstoffhaltigen Mineralbrunnen (Chiatamone, Talese, Therme von Porto d'Ischia) auf Mikroben und fand dieselben nicht frei von letzteren.

3. Wasserversorgung.

Plagge und B. Proskauer (Z. Hyg. **2,** 401) liefern einen Bericht über die Beschaffenheit des Berliner Leitungswassers vom 1. Juni 1885

bis 1. April 1886; dieser Bericht ist die Fortsetzung des von Wolffhügel [1]) abgegebenen Berichtes. Verff. besprechen in einem Anhange zu dieser Arbeit „die hygienische Beurteilung des Wassers auf Grund der Ergebnisse der chemischen und bacteriologischen Untersuchung.“ — Fr. Hofmann (J. Gasbel. 1888, **31**, 157.) hat das Wasser der neuen Wasserleitungsanlage in Leipzig, Naunhofer Wasser und das der alten Leitung, Connewitzer Wasser, untersucht. — Frühling (D. Viertelj. Schr. öff. Ges.-Pfl. **20**, 239) berichtet über die gelungene Ausscheidung des Eisens und der Algen aus dem Wasser der Königsberger Leitung. Das Wasser wird auf einem 8 km langen Wege fortwährend mit der Luft in Berührung gelassen und schliesslich nach der Filtration in die Stadt geleitet. — A. Pöhl (CBl. f. Bacteriol. **1**, 331) glaubt, dass nach der Beschaffenheit des Newawassers eine Reinigung desselben für die Petersburger Versorgung am besten durch das aus Sand- und Kalkstein combinirte Filter bewirkt werden könne.

O. Völker (Listy Chem. **12**, 26. Oct., Chem. CBl. 1888, 1415) hat die Brunnenwässer von Böhmisch-Brod untersucht. — Eine Analyse der Flusswässer, welche die Brunnen von Oderzo speisen, wird von M. Spica und G. Halogian (Gaz. chim. **17**, 317; Ch. CBl. 1887, 1469) mitgeteilt. — Fr. Kundrat (Listy Chem. **12**, 35: Chem. CBl. 1888, 79) hat, veranlasst durch den Ausbruch einer Typhusepidemie zu Nyrau (Westböhmen), die Trinkwässer daselbst chemisch untersucht. Giovanni De Negri erörtert in einer Brochüre (Genua 1887) die Frage, ob das Wasser der Genuenser Leitung die Ursache der Entstehung bezw. der Verbreitung der Cholera gewesen war. Die Frage wird verneint. — Frowein (CBl. allg. Ges. Pfl. **7**, 66) stattet Bericht über die Anlegung der Wasserleitung in Langenberg ab. — Im Auftrage der Stadtverwaltung zu Riga berichtete M. Glasenapp (D. Viertelj. Schr. öff. Ges.-Pfl. **19**, 627) ausführlich über die chemische und mikroskopische Untersuchuug des Grund-, Brunnen- und der offenen Wässer der Stadt Riga. — Hueppe (Arb. d. hyg. Sect. des intern. VI. Congresses f. Hygiene zu Wien) referirte über den Zusammenhang der Wasserversorgung mit der Entstehung und Ausbreitung von Infectionskrankheiten und die hieraus in hygienischer Beziehung abzuleitenden Folgerungen. Zur Beseitigung der Infectionsgefahr empfehlen sich folgende Maassregeln. a) Schutz der Brunnen gegen Tagewässer und verunreinigte Bodenwässer durch Herstellung wasserdichter, bis ins Grundwasser hinabreichender, das Bodenniveau überragender Wände; durch Anlage der Brunnen in grösstmöglichster Entfernung von Aborten u. s. w.; b) Ersatz der Brunnen durch centrale Wasserversorgung; c) centrale Wasserversorgung, mit durch die natürliche Bodenfiltration und Absorption gereinigtem, als Quelle zu Tage tretendem oder durch Tiefbohrung erschlossenem Grundwasser; d) Anwendung von Sandfiltration bei jeder anderen Art centralen Wasserbezuges (event. nach Thiem's Vorschlag, Berieselung natürlichen Bodens und Sammlung des Filtrationswassers); e) Un-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **7**, 320.

unterbrochener und möglichst intensiver Betrieb der Wasserwerke. Soweit möglich, Vermeidung der Ansammlung von stagnirenden Wasservorräten.

E. Roth (Eulenberg's Vierteljschr. **47**, 125) publicirt die chemisch-bacteriologischen Untersuchungen der öffentlichen Brunnen Belgards, durch welche festgestellt werden sollte, ob die mit jedem Jahre zunehmende Bodenverunreinigung einen adäquaten Ausdruck fände in der zunehmenden Verschlechterung des Grundwassers und der von diesem gespeisten Brunnen. — Wolffhügel (Arb. Kais. Ges. **2**, 106) hat das Wasser der Saale, verschiedener Brunnen und Bohrlöcher in Rudolstadt chemisch und bacteriologisch untersucht.

Ph. Bokorny (Arch. Hyg. **8**, 105) stellte den Bacteriengehalt der öffentlichen Brunnen in Kaiserslautern fest. Alle Brunnen, welche in chemischer Hinsicht gut waren, zeigten sich auch bacterienarm, während chemisch schlechte Wässer bald viel, bald wenig Bacterien enthielten.

Th. Thoinot (La Sem. med. 1887, 135; Chem. CBl. 1887. 1232) fand 20 m von der Stelle, wo aus der Seine Wasser für das Reservoir von Villejuif entnommen wird, Typhusbacillen vor. E. Vallin (Rev. hyg. **9**, 265) bespricht den Zusammenhang zwischen Typhus und Trinkwasser.

Moritz Hans Linhart (6. intern. Cong. f. Hyg. u. Demogr. Wien Heft 18. 28) referirte über die Wasserversorgung auf Schiffen. Verf. hat die höchst interessante Beobachtung gemacht, dass der Cement, mit welchem die zur Aufbewahrung des Wassers gebräuchlichen Eisenblechkisten ausgekleidet sind, als Vernichter organischer Stoffe anzusehen ist.

Verhalten des Wassers zu Bleiröhren. G. Wolffhügel (Arb. Kais. Ges. **2**, 484) veröffentlicht das vom Reichs-Gesundheitsamte abgegebene Gutachten über die zu Dessau im Jahre 1886 vorgekommenen Vergiftungsfälle durch bleihaltiges Leitungswasser. Als vorteilhaft erwies sich die Behandlung des Wassers mit gepulvertem Kalkstein, welcher hauptsächlich die Entfernung der freien Kohlensäure bewirkt, die als die Ursache der Auflösung des Bleies anzusehen ist. — Richter (D. Viertelj. Schr. öff. Ges.-Pfl. **19**, 412) beschreibt die Bleierkrankungen in Dessau und kommt zu demselben Ergebnis hinsichtlich der Ursache der Bleiaufnahme durch das Wasser wie Wolffhügel. — Auch E. Reichardt (Arch. Pharm. [3] **25**, 858) hat das Wasser in Dessau und in W., wo Bleierkrankungen vorgekommen waren, untersucht und sieht als bewiesen an, dass die freie Kohlensäure eine lösende Wirkung auf Blei ausübt. Bei der Beurteilung eines Leitungswassers wird demnach stets zu verlangen sein, dass das Wasser auf freie Kohlensäure geprüft wird. Wird die Titrirung mit Rosolsäure und Kalkwasser vorgenommen, so ergiebt sich die Masse des dem Wasser zuzusetzenden Kalkes von selbst. — Max Müller (J. pr. Ch. **36**, 317) suchte ebenfalls die Ursachen des zerstörenden Angriffs verschiedener Wässer auf Bleiröhren zu ermitteln unter Berücksichtigung der dabei in Frage kommenden Gase, wobei ebenfalls der Kohlensäure eine hervorragende Rolle zugeteilt wird. Die Zerstörung von in Cement oder

Kalk eingemauerten Bleiröhren findet nach Vf. nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit statt. — O. Leonhardt (Ges.-Ing. **10**, 102) fasst im Anschluss an eine Mitteilung von White, welche sich mit Vergiftungen durch bleihaltiges Wasser beschäftigt, die in Sheffield vorgekommen waren, die Ansichten des Genannten, von Odling, Favel u. A. über das Zustandekommen der Lösung von Blei durch Wasser zusammen. — G. Marquard (Ber. 5. Vers. Bayer. Chem. 1887, 88) giebt eine Uebersicht über die bisher gemachten Beobachtungen bezüglich des Verhaltens des Wassers Bleiröhren gegenüber. — Auch Carnely & W. Frew (Jorn. Soc. Chem. Ind. **7**, 15) kommen auf Grund von Versuchen zu dem Resultat, dass die Corrosion bleierner Wasserleitungsröhren durch Luftzutritt in hohem Grade begünstigt und in diesem Falle durch Gegenwart von Ammoniumnitrat, Kalk, frischen Mörtel beschleunigt wird, während Calciumcarbonat, Sand, Silicate präservirend wirken. — Pullmann (D. Viertelj.-Schr. öff. Ges.-Pfl. **19**, 225) teilt einige Beobachtungen von Bleiintoxicationen mit, welche auf den Genuss bleihaltigen Trinkwassers zurückzuführen waren. Auf Grund seiner Studien über die Ursache der Bleiaufnahme seitens des Wassers stellt Vf. eine Reihe von Thesen auf. — Schliesslich sei noch eine Mitteilung von Alpers (Z. Mineralw. Fabr. 1887, No. 14) erwähnt, aus der hervorgeht, dass auch bleierne Pumpenstiefel die Ursache des Bleigehaltes im Wasser sein können.

4. Flussverunreinigung; Abwässer.

G. Frank (Z. Hyg. **3**, 355) verfolgte die Veränderungen des Spreewassers innerhalb und unterhalb Berlins in bacteriologischer und chemischer Hinsicht während eines Jahres und bespricht die Selbstreinigung der Flusse. — Desgleichen äussert sich Long (Am. Ch. J. **10**, 27; Ber. **21**, (R.) 226) über die Selbstreinigung der Flüsse. — H. Focke (Rep. an. Ch. **7**, 287) untersuchte die Zusammensetzung des Bodewassers vor und nach dem Einflusse der Effluvien des Kaliwerkes Douglashall. Der Trockenrückstand war von 0·39 g auf 0·725 g pro L. (unterhalb), das Chlor von 0·049 auf 0·161 g, die Schwefelsäure von 0·042 auf 0·132 g, das Natron von 0·043 auf 0·106 g gestiegen. — V. Quis (Listy Chem. **12**, 85; Chem. CBl. 1888. 416) konstatirte die Verunreinigung des Moldauwassers durch industrielle Unternehmungen und Zufuhr von Canalwasser im Weichgebiete Prags. — In seiner Arbeit über die organischen Substanzen des Mainwassers liefert E. Moser (Diss. Würzburg 1887; Chem. CBl. 1887. 543) einen Beitrag zur Frage der Selbstreinigung der Flüsse und behandelt speciell das Verhältnis der organischen Substanzen zu der Lebensthätigkeit der Bacterien. Im bacterienreichen Wasser nehmen die organischen Substanzen rascher ab, als im bacterienfreien, was aus den ausgeführten Oxydirbarkeitsbestimmungen mittelst Chamaeleon hervorgeht. Der Sauerstoff des Wassers spielt bei der Reinigung nur eine untergeordnete Rolle. —

J. Koenig (6. intern. Congr. f. Hyg. u. Demogr. Wien. Heft 3) referirte

über den gegenwärtigen Stand der Reinigung der Abwässer und der Verwertung der menschlichen Abfallstoffe mit besonderer Berücksichtigung auf die Reinhaltung der Flüsse. K. hält es für zweckmässig, durch gesetzliche Bestimmungen die Grenze, bis zu welcher die einzelnen Bestandteile der Schmutzwässer den Gehalt der öffentlichen Gewässer erhöhen dürfen, zu normiren. Es dürften z. B. Schmutzwässer in öffentliche Gewässer abgeleitet werden, wenn der Gehalt der letzteren pro Liter nicht mehr erhöht wird, als 1. um 5—10 mg Schlammstoffe, 2. um 3 mg Stickstoff in organischer Form oder als Ammoniak, 3. um 2 mg zur Oxydation erforderlichen Kaliumpermenganats 4. um 2 mg Schwefelwasserstoff oder eines löslichen Sulfides, 5. um 5 mg freier Schwefelsäure, oder Salzsäure, oder freien Alkalis, oder um 0·05 mg freien Chlors oder schwefliger Säure. 6. um 0·01 mg Arsen, 7. um 10 mg Zink- oder Ferrosulfat, 8. um 30 mg Eisen- oder Aluminiumalaun, 9. um 200 mg Chlorcalcium oder Chlormagnesium, 10. um 500 mg Chlornatrium und 11. um 0·05 mg eines öligen oder teerartigen Productes. Die Temperatur des Gewässers darf durch Zuleitung von heissem Wasser nicht höher als 17° C. werden. Die Grenzzahlen bedürfen noch weiterer Ausbildung. — Unter allen Umständen dürfte die Reinigung durch Filtration und durch chemische Fällungsmittel nicht nur die unvollkommenste, sondern auch die unrentabelste sein. Auch dürfte wol mit Bestimmtheit aus den jetzigen Mitteilungen hervorgehen, dass keines der verschiedenen Verfahren einen eigentlichen Reinertrag für die städtischen Verwaltungen abwirft. Hoffentlich wird durch das beabsichtigte gemeinschaftliche Vorgehen der königlich preussischen Regierung mit dem Reichsgesundheitsamte mehr Material für die gesetzliche Regelung der Flussverunreinigung gesammelt werden.

Ebenda berichtet E. Frankland über den gegenwärtigen Zustand der Abwässerreinigung in England und Verwertung der menschlichen Abfallstoffe, mit besonderer Berücksichtigung der Flussverunreinigung und der damit verbundenen Gesetzgebung; Durand-Claye (Paris) über die Frage, welche Erfahrungen bisher mit den Separat-Systemen (System Waring und System Shone) gemacht wurden, und wie sich dieselben in der Praxis in hygienischer, technischer und finanzieller Beziehung dem einheitlichen Schwemmsysteme gegenüber verhalten.

A. Pfeiffer (60. Naturf. Vers. Wiesb. Tagebl. 348) erklärt die Klärung städtischer Abwässer mit Hilfe chemischer Fällung der suspendirten organischen Bestandteile als nutzlos und sogar vom hygienischen Standpunkte aus als unzulässig. — B. Weigmann (Ges.-Ing. **11**, 178) kritisirt die verschiedenen Methoden der Abwässerreinigung und meint, dass die vollkommenste Reinigung der mit stickstoffhaltigen Stoffen beladenen Abwässer, wenn richtig ausgeführt, durch die Bodenberieselung erfolgen kann. — Arnold (D. Viertelj. Schr. öff. Ges.-Pfl. **19**, 447) beleuchtet die verschiedenen Reinigungsmethoden der städtischen Abwässer unter besonderer Berücksichtigung der erzielten hygienischen und finanziellen Resultate mit dem Müller-Nahnsen'schen Verfahren in Halle a. S. Die Abwässer gaben bei der bakteriologischen Unter-

suchung befriedigende Resultate. Ebenda (S. 450) werden von Hüllmann die Erfahrungen mitgeteilt, welche in Halle vom 1. September 1886 bis 31. März 1887 mit dem Müller-Nahnsen'schen Verfahren gemacht worden sind. Die Qualität des gereinigt abfliessenden Wassers ist darnach eine befriedigende, jedoch ist das Verfahren zu teuer, und die durch den Betrieb notwendig werdende Entwicklung der ebenso unangenehmen wie schädlichen Canalwassergase beeinträchtigt den Wert des Verfahrens ausserordentlich und macht seine Aufstellung in der Nähe bewohnter Gebäude unthunlich. — R. Hornberger (Landw. Vers. Stat. **35**, 29) hat Versuche mit dem Abwasser einer Reisstärkefabrik angestellt und gefunden, dass die Reinigung mit dem Müller-Nahnsen'schen Verfahren eine keineswegs sehr gründliche sei, dass aber so gereinigte Wässer, wenn sie in einigermaassen beträchtliche Wasserläufe abgelassen werden und dort eine reichliche Verdünnung erfahren, kein allzu grosses Unheil würden anrichten können.

H. Schreib (Rep. an. Ch. **7**, 271) sucht die Thatsache zu erklären, dass Abwässer nach der chemischen Reinigung nicht selten mehr organische Stoffe in Lösung hatten, als vorher. Es liegt dies u. a. in der verschiedenen Beschaffenheit (Zersetzbarkeit) der ungereinigten und gereinigten Wasser und in der mangelhaften Genauigkeit der Bestimmung des Glührückstandes.

E. Reichardt (Arch. Pharm. [3] **25**, 252) teilt die Resultate von Versuchen mit, welche die Abscheidung bezweckten einerseits von Arsen und andererseits von Farbstoffen aus Abfallwässern durch Kalk bezw. Magnesia und Eisenchlorid. — Statt der früher empfohlenen teuren Ferrisalze schlägt G. Wolff (Z. V. dt. Ing. **31**, 200) vor, die phosphorsäurehaltigen Schlacken der Eisen- und Stahlwerke mit Säuren aufzuschliessen und zur Reinigung von Schmutzwässern zu verwenden.

Ueber Verunreinigung von Boden und Grundwasser durch Fabrikbetrieb berichtet Herrmann Kaemmerer. Verf. schildert eine vorgekommene Verunreinigung des Grundwassers mit Arsen in Folge Eindringens ungereinigter Abwässer einer Mineralfarbenfabrik in den Boden, welche um so mehr Interesse bot, als dieselbe sich räumlich sehr weit ausdehnte und, ehe sie erkannt war, erhebliche Schädigungen verursachte. Es gelang in dem Wasser hauptsächlich eines Brunnens, der durch eine Leitung einen Stadtteil mit Wasser versorgte, nicht unbeträchtliche Mengen von Arsen nachzuweisen und Massenerkrankungen von Pflanzen auf den Arsengehalt dieses Wassers zurückzuführen. In 1 l des Brunnenwassers fanden sich 2·68 mg arsenige Säure, Röhrenincrustationen aus der Leitung enthielten 0·36 bis 1·3 Proc. As^2O^3. Einzelne Teile der geschädigten Bäume waren ebenfalls arsenhaltig, und zwar enthielten die Blätter nahezu vier Mal mehr Arsen (0·21 Proc.) als der Ast (0·056 Proc.). Es genügen 1·6 mg Arsen in einem Liter Wasser, um die Fischzucht darin gänzlich unmöglich zu machen und das Absterben kleiner Pflanzen, sowie das Siechtum grosser starker Bäume zu bewirken. (Ber. über d. 5. Vers. d. freien Ver. bayer. Vertr. d. angew. Chem. zu Würzburg. Berlin 1887, S. 80 bis 85.)

Nach Liborius ergaben Versuche mit faulender Bouillon und Canalwasser, denen verschiedene Mengen von Kalkwasser zugefügt wurden, dass schon ein anfänglicher Kalkgehalt von ungefähr 0·09 Proc. genügte, um nach 6stündiger Einwirkung die überwiegende Mehrzahl der in den Versuchsflüssigkeiten enthaltenen Mikroorganismen zu vernichten. Entsprechend dem reichlicheren Gehalt an gelöstem Kalk wurde auch eine grössere Anzahl der in den Gemischen befindlichen Mikroorganismen vernichtet; eine vollständige und dauernde Vernichtung aller vorhandenen Keime fand nirgends statt. Am energischsten (Typhus- und Cholerakeimen gegenüber) wirkte eine aus pulverisirtem Aetzkalk hergestellte 20proc. Kalkmilch. (Z. f. Hygiene Bd. 2, Heft 1, Sep. Abdr.)

5. Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke.

a) **Trinkwasser.** Friedrich Kaeber (D. Viertelj. Schr. öff. Ges.-Pfl. **20**, 117) beschreibt das Verfahren, welches die Westender Wasserwerke bei Berlin anwenden, um die Eisenverbindungen aus dem Leitungswasser auszuscheiden und das letztere vom Schwefelwasserstoff zu befreien. Es geschieht dies durch eine Lüftungsvorrichtung. — In einem Bericht an die Direction der städtischen Wasserwerke zu Berlin legt C. Piefke die Principien der Reinwassergewinnung mittelst Filtration dar.

Hans Schöfer referirte (Z. Mineralw. Fabr. **4**, 73) über die verschiedenen Filtrationsvorrichtungen für Wasser im Grossen, über die Wirkung der kleineren Hausfilter, besonders des Filters von Breyer.

K. Riatti (L'Orosi **10**, 189; Chem. CBl. 1888, 1232) empfiehlt zur Reinigung von Wasser für Trinkzwecke und Dampfkesselspeisung Thonerdenatron.

Thorn (D. P. 39386) in Hamburg macht trübes Wasser dadurch geniessbar, dass er einen mit Eisenchloridlösung und einen mit Natriumbicarbonatlösung getränkten Papierstreifen in das Wasser taucht, worauf dasselbe durch einen Schwamm filtrirt wird.

Hyatt in Newark, New-Jersey, (D. P. 42082) hat folgendes Filter angegeben. Im untersten Teile des Filtermaterials und unter den Abflussröhren *E* (Fig. 223) ist ein drehbarer Rohrarm *D* angeordnet, welcher das Waschwasser durch seinen hohlen Drehzapfen erhält und dasselbe nach unten hin in das Filtermaterial leitet und event. mit sich nach aussen öffnenden und durch Federn auf ihren Sitzen gehaltenen Ventilen versehen sein kann. Die kantigen Abflussröhren *E* (Fig. 224) sind mit eingebogenen, Längscanäle bildenden Wänden versehen, um welche Draht oder Fäden aus Pflanzenstoff schraubengangförmig gewickelt sind, so dass zwischen den Windungen Raum für den Durchgang des Wassers bleibt.

Charles Tellier in Paris (D. P. 42740) beschreibt einen Apparat „zur Herstellung von Trinkwasser". Das Wasser wird zur Abscheidung des Kalks und zur Tödtung von Bacterien und dergleichen gekocht. Um die in ihm

gelöste Luft nicht entweichen zu lassen, geschieht dies in einem hermetisch geschlossenen Gefässe; alsdann wird filtrirt. Den Apparat bildet ein starkwandiger Cylinder mit fest verschraubbarem Einlassstutzen, Lufthahn, Stutzenverlängerungen, welche die vollständige Füllung mit Wasser mit Rücksicht auf Explosionen verhindern. Derselbe besitzt ferner einen mit Schwamm, Kohle oder dergleichen gefüllten Filtrirkörper und Ablasshahn. Diese Cylinder werden in einem kleinen Ofen in einem Bade von Seesalz, Potasche oder Chlorcalcium eine Stunde lang erhitzt. Nach dem Erkalten kann man das gereinigte Wasser durch den Filtrirkörper abziehen. In 10 Stunden kocht man so 40 Cylinder Wasser ab, welche für den Bedarf eines Hausstandes oder eines kleinen Spitals ausreichen.

Fig. 223.

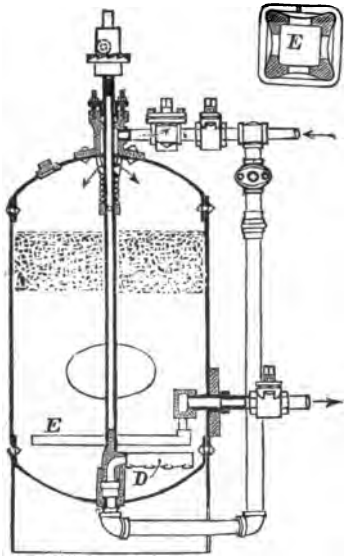


Fig. 224.

b) **Kesselspeisewasser.** Carl Savelsberg (Z. V. dt. Ing. **32**, 116) macht den Gehalt des Wassers an Gips durch Sodazusatz unschädlich; der entstehende Schlamm nebst anderen sich am Kesselboden abscheidenden Substanzen wird dadurch entfernt, dass ein Schlammsammler nebst Steigrohr und Rückfallrohr auf dem Kessel montirt ist, so dass nach anfänglicher Entlüftung desselben das mit dem Schlamm vermischte Wasser continuirlich emporsteigt, den Schlamm fallen lässt und wieder in den Kessel zurückfliesst. — Bohlig und Heyne geben Apparate an zur Abscheidung aller Luftarten und von kohlensaurer Magnesia aus Speisewässern, welche mit kaustischer Magnesia und basisch kohlensaurer Magnesia gereinigt worden sind (D. P. 39181 und 39386).

6. Künstliche Mineralwässer.

J. Jessen in Berlin (D. P. 41992 und 41993) hat zwei Apparate zum selbstthätigen Mischen von Flüssigkeiten mit Kohlensäure angegeben. Der erste Apparat, Fig. 225, besteht aus *A*, einem Behälter mit comprimirter Kohlensäure, *B*, einem Behälter zur Aufnahme der zu imprägnirenden Flüssigkeit und *J*, einem Stralapparat oder Ejector, welcher die comprimirte Kohlensäure durch Rohr *a* aus dem Behälter *A* erhält und die Flüssigkeit durch Rohr *c* aus Gefäss *B* nach dem Mischapparat *MR* treibt, von wo aus die imprägnirte Flüssigkeit nach Gefäss *C* und endlich durch Ventil *s* nach aussen gelangt. Durch Rohr *b* steht Behälter *B* mit unter dem Druck der comprimirten Kohlensäure, in Folge dessen bei Entnahme von imprägnirter Flüssigkeit durch Hahn *s* ein Nachströmen von Kohlensäure aus *A* und nicht imprägn-

nirter Flüssigkeit aus *B* nach dem Stralapparat *J* stattfindet, in welchem eine teilweise Mischung bereits erfolgt. Kohlensäure und Flüssigkeitsgemisch stossen sodann gegen das Reactionsrad *R* und bewirken dadurch eine Rotation der mit Rührarmen besetzten Welle *s* des Mischapparates *M*, welche Armezwischen den an den Wandungen von *M* festsitzenden Armen s^1 hindurchschlagen und so eine innige Mischung der vom Rade *R* nach *M* gelangenden Flüssigkeit und Kohlensäure bewirken. An Stelle des Mischapparates *M* kann auch ein mit Sieben ausgesetzter Apparat *O* die letzte vollständige Mischung besorgen. Beim zweiten Apparat ist *A* (Fig. 228) ein zur Aufnahme der zu imprägnirenden Flüssigkeit bestimmter Behälter, *B* derjenige zum Mischen der Flüssigkeit mit Kohlensäure. *A* ist durch Rohr *d* derart mit *B* verbunden, dass die durch Rohr *a* in Behälter *A* geleitete comprimirte Kohlensäure in Behälter *B* gelangen kann. Eine im Boden des Gefässes *A* angebrachte Oeffnung wird durch ein Ventil *v* geschlossen gehalten und nur dann geöffnet, wenn die imprägnirte Flüssigkeit aus der Schale *s* durch Rohr *z* und Ventil z^1 abgeflossen ist. Die Schale *s* wird bei ihrer Entleerung durch die Flüssigkeit, die sich am Boden von *B* ansammelt, aufwärts getrieben, dabei das Ventil *v* geöffnet, und es fliesst alsdann die zu imprägnirende Flüssigkeit so lange über Rinne *w* auf die schraubenförmige Rinne *b* und auf dieser abwärts in die Schale *s*, bis letztere gefüllt ist und infolge ihres Gewichts herabsinkt, dabei das Ventil *v* verschliessend. An Stelle der schraubenförmigen Rinne *b* können Flächen und an Stelle der Schale *s* ein Schwimmer angeordnet werden, der durch den Auftrieb der sich am Boden von *B* ansammelnden Flüssigkeit gehoben wird und das Ventil verschliesst.

Fig. 226.

Fig. 227.

Fig. 225.

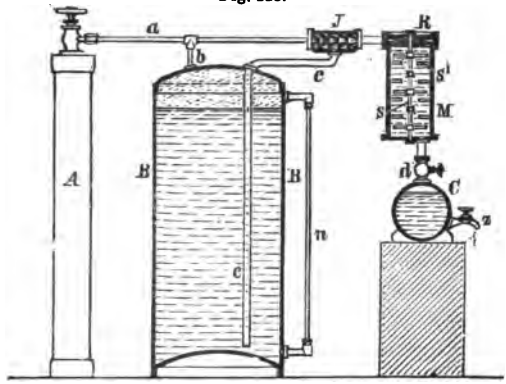
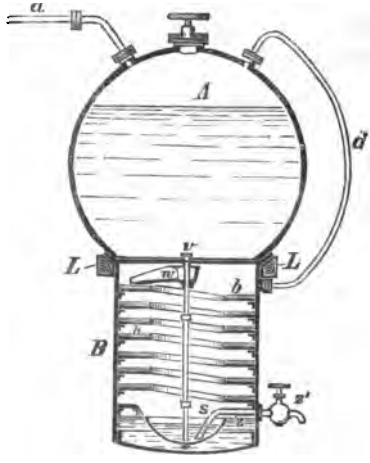


Fig. 228.



F. Gräf (D. P. 42075) bewirkt eine möglichst innige Mischung des Wassers mit Kohlensäure durch Schaukeln des Mischgefässes auf einem Apparate, welcher nach Art der Wagen construirt ist.

Die Z. Mineralw. Fabr. **4**, 4 beschreibt den Mineralwasserapparat von Christ in Berlin. — Der Apparat zur Herstellung kohlensauren Trinkwassers von L. Keck in Nördlingen (D. P. 40074) besteht aus einer mit Bügelverschluss versehenen Flasche, in die eine Glasröhre eingefügt ist; letztere enthält unten doppeltkohlensaures Natron, oben in einem besonderen Röhrchen, das unten eine freie Oeffnung hat, Weinsäure. Durch Neigen der Flasche tritt Wasser in die Glasröhre, welches die Chemikalien auflöst. Da die Weinsäurelösung nur tropfenweise ausfliessen kann, so ist nur eine mässige Kohlensäureentwickelung möglich.

A. Gawalowsky (Z. Nahrungsm. Hyg. **2**, 48) schreibt den Bleigehalt, der sich in fast allen Sodawasserproben der Stadt Brünn vorfand, zum Teil den Kapseln der Syphons, zum Teil dem Brünner Leitungswasser zu.

M. Hochstetter (Arb. Kais. Ges.-A. **2**, 1) untersuchte verschiedene Handelssorten von Selterwasser auf ihren Gehalt an Mikroorganismen und fand dieselben häufig sehr reich daran. Von 24 untersuchten Flaschen enthielt nur eine unter 100 Keime in 1 cbcm. Die Arbeit legt die Gründe für diesen Befund dar und beschäftigt sich noch mit dem Verhalten der Bacterien im Berliner Leitungswasser und destillirten Wasser. — Sohnke[1]) (Z. Mineralw. Fabr. **4**, 37) bespricht die Resultate, welche Hochstetter erhalten hat, und die Folgerungen, welche sich daraus für die Fabrikation des Mineralwassers ergeben.

7. Beurteilung und Untersuchung von Wasser.

Ueber die Beurteilung der hygienischen Beschaffenheit des Trinkwassers nach dem heutigen Stande der Wissenschaft referirte A. Gaertner (6. intern. Congr. f. Hyg. Wien 1887; Chem. CBl. 1887, 1385). Aus den Thesen seien hervorgehoben, dass Trinkwasser weder toxische Substanzen, noch Krankheitskeime enthalten dürfe. Die Möglichkeit des Hineingelangens dieser Stoffe ins Wasser soll völlig ausgeschlossen sein, oder es müssen Vorkehrungen getroffen werden, die genannten Schädlichkeiten zu entfernen. Das Trink- und Nutzwasser soll so beschaffen sein, dass es zum Genuss und Gebrauch anregt. Für die Beurteilung eines Wassers sind vergleichende Untersuchungen mehrerer Wässer gleicher Art aus einer und derselben Gegend erforderlich. — Eine Verunreinigung eines Wassers sei u. a. daran zu erkennen, dass sich darin differente Arten von Bacterien vorfinden, während eine grosse Zahl gleicher Arten auf eine Vermehrung im Brunnen hinweise. — F. Hueppe (J. Gasbel. Wasservers. 1887) behandelt die Trinkwasserfrage vom Gesichtspunkte der neuesten Ergebnisse der Bacteriologie. — Plagge und B. Proskauer (Z. hyg. **2**, 471) stellen für die Beurteilung

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 379.

des Trinkwassers eine Reihe von Thesen auf. Für eine normal betriebene künstliche Sandfiltration kann als zulässiger Keimgehalt nach den bisherigen Erfahrungen auf 50 bis höchstens 150 in 1 cbcm des frisch filtrirten Wassers und auf höchstens 300 Keime im Rohrnetze der Stadt festgesetzt werden. Röhrenbrunnen sind wie künstliche Filtriranlagen zu beurteilen, Kesselbrunnen der Infection sehr leicht ausgesetzt. — H. Weigmann (Z. Med. **1**, 84) kann sich den Postulaten der Vorhergehenden nicht anschliessen und hält die chemische Untersuchung für geeigneter, ein Urteil über das Wasser zuliefern, als die bacteriologische.

Ein von der amerikanischen Gesellschaft für den Fortschritt der Wissenschaften eingesetztes Comité hat für die Zusammenstellung der Resultate von Wasseranalysen 2 Schemata aufgestellt, eines für Mineral- das andere für Trinkwasser (Chem. N. **56**, 113). Die Analysen sollen in Milligramm pro 1000 Tle. Wasser angegeben werden.

J. Arnould (Rev. hyg. **9**, 27) schildert das Verhalten der Bacterien zu Wasser und Boden. Wasser, wie es in der Natur vorkommt, verhält sich, selbst wenn es reich an organischen Stoffen ist, den pathogenen Bacterien gegenüber „antipathisch". — Ueber einige Processe, welche sich in Wässern durch die Thätigkeit von Mikroorganismen abspielen s. Th. Leone (Gaz. chim. **10**, 505[1]). — A. Poehl (60. Naturf. Vers. Tagebl. 347) legt die chemischen Eigenschaften des Wassers in seiner Beziehung zur Lebensthätigkeit der Mikroorganismen dar. — Krauss (Arch. Hyg. **6**, 234) wiederholte die Versuche von Wolffhügel und Riedel, Bolton u. A.[2]) in nicht sterilisirtem Wasser und fand, dass pathogene Bacterien eine geringe Lebensfähigkeit darin besitzen. Als Ursache ist der Kampf um's Dasein der pathogenen Bacterien mit den gewöhnlichen Bacterien des Wassers anzusehen. — Macé (Ann. Hyg. **17**, No. 4) hat im Brunnenwasser zu Sézanne Bacterien gefunden, die Aehnlichkeit mit Staphylococcus cereus albus besassen. — Brunnenwasser mit Sarcina in Zooglöen wurde von O. Reinke (Wochenschr. f. Br. **4**, 551) in der hölzernen Wasserreserve einer Brauerei gefunden. — J. Ruhemann (CBl. klin. Med. 1888. 234) fand, dass ein Sediment eines Brunnenwassers die Eigenschaft besass Jodkaliumstärke zu bläuen. Wahrscheinlich kommt diese Eigenschaft den Mikroorganismen des Sedimentes zu. — Miquel (J. Pharm. Chim. [5] **17**, 289 u. a.) beschreibt seine Methode zur mikrographischen Analyse des Wassers; dieselbe besteht in der Bestimmung der Anzahl Keime durch „fractionirte" Verdünnung des Nährmediums (Bouillon). — Nach L. Maggi (Rendic. R. Just. Lombardo di Sc. **20**, 463; Chem. CBl. 1887, 1232) ist es wichtiger, die Natur, als die Zahl der Bacterien festzustellen. — Gustav Bischof (Chem. N. **57**, 15) hält es für ratsamer, die Plattenculturen länger als 3 Tage sich entwickeln zu lassen und dann zu zählen. Die aus der Luft eingefallenen Keime entfernt Verf. mittels Antiseptica. —

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 376. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 375. 376.

Heisch (Chem. CBl. 1888. 700) begründet ein Verfahren zum Nachweise von Abwasser im Trinkwasser darauf, dass bei Zusatz von Rohrzucker zu verunreinigtem Wasser zuerst eine durch Bildung kleiner runder Zellen verursachte Trübung entsteht, die sich zu traubenförmigen Gebilden mit der Zeit vergrössert. Fl. E. Lott (Journ. Soc. Chem. Ind. **7**, 495) hat das Verfahren geprüft und meint, dass jedes mit Zucker versetzte Wasser, das nach einiger Zeit bei 80° Buttersäuregärung liefert, zum Nutzgebrauche untauglich sei, dass aber der Nichteintritt dieser Gärung noch kein Beweis für die Brauchbarkeit des Wassers sei.

O. Binder (Z. anal. Ch. **26**, 607) warnt vor dem Eindampfen des Wassers über freier Flamme, da dadurch beträchtliche Mengen von Schwefelsäure aus den Verbrennungsproducten des Gases in den Rückstand gelangen können. Es ist deshalb nötig im Wasserbade einzudampfen.

Max Müller (Z. angew. Ch. **1**, 245) hält es für vorteilhaft, bei der Ammoniakbestimmung im Wasser, zur Paralysirung des schädlichen Einflusses der Kohlensäure auf das Nessler'sche Reagens, einen Ueberschuss von Alkali hinzuzufügen. Die Vergleichsscala stellt Verf. durch Aufeinanderlegen von gefärbten Gläsern her und vergleicht das nesslerisirte zu untersuchende Wasser in einem eigens zu diesem Zweck construirten Apparate mit dieser Scala. Der Wirkungswert der einzelnen Gläser ist durch Vergleich mit einer Ammoniaklösung von bekanntem Gehalt ein für allemal eingestellt. — J. E. Enklaar (Mandsbl. f. Naturw. **14**, 57; Chem. CBl. 1888. 476) weist nach, dass durch Stehen des Wassers an der Luft der Ammoniakgehalt verschwinden kann, indem salpetrige Säure gebildet wird.

A. Gawalowsky (Z. Mineralw. Fabr. **4**, 109) macht auf gewisse Versuchscautelen aufmerksam, die beim Nachweis der salpetrigen Säure im Trinkwasser zu beachten sind. — Otto Binder (Z. anal. Ch. **26**, 605) führt den Nachweis von Salpetersäure im Brunnenwasser in der Weise aus, dass er sehr geringe Mengen Zinkstaub zu 30 cbcm Wasser hinzufügt, gut umschüttelt, einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zusetzt, wieder schüttelt und dann erst Jodkaliumstärkekleister zugiesst. — A. Percy Smith (Analyst **12**, 50) schätzt Nitrite colorimetrisch mittelst einer gesättigten Lösung von Sulfanilsäure und salzsaurem Naphtylamin. Zur Salpetersäurebestimmung wird der Wasser-Rückstand mit Phenolsulfosäure und concentrirter Schwefelsäure versetzt, mit überschüssigem Ammoniak alkalisch gemacht und auf 100 cbcm aufgefüllt. Auch diese Lösung wird colorimetrisch verglichen mit der durch bestimmte Mengen Salpetersäure hervorgebrachten Färbung.

John Henry Smith (Journ. Soc. Chem. Ind. **6**, 98, 260.) veröffentlicht eine verbesserte Methode zur Bestimmung und zum Nachweis organischer Körper mittelst Kaliumpermanganat. — A. R. Leeds (Journ. Ann. Chem. Soc. 1887, 269; Ch. CBl. 1887. 1179) setzt zu 250 cbcm mit neutraler 5 proc. Silbernitratlösung versetztes Wasser dem directen Sonnenlichte aus und lässt die Menge des gefällten Silbers als Maasstab für die organischen Stoffe gelten. — Josef Klein (Arch. Pharm. [3] **25**, 522) berichtet über

die quantitative Bestimmung der Ameisensäure und über die Schulze-Trommsdorff'sche Bestimmung der organischen Substanz im Wasser. Letztere ist so auszuführen, dass zu dem mit alkalischer Chamaeleonlösung gekochten Wasser erst Oxalsäure und dann Schwefelsäure zugesetzt wird. Von der gefundenen, scheinbaren zur Oxydation verbrauchten Chamaeleonmenge ist noch die Menge abzuziehen, die bei gleicher Behandlung destillirten Wassers zersetzt wurde. — Burghardt (Chem. N. **55**, 121) schlägt vor, die organische Substanz im Wasser durch Kochen mit titrirter Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu oxydiren und in einem aliquoten Teile der Flüssigkeit die nicht reducirte Chromsäure mittels Ferrosulfat zu titriren. Da bei der Reaction der organische Stickstoff in Ammoniak verwandelt wird, so kann letzteres durch Destillation mit Alkali, bestimmt werden.

Leo Liebermann (Chem. CBl. 1888. 198) hat eine colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Blei in Wässern veröffentlicht. — Sabanejeff und Kislakowsky (Pharm. Z. Russ. **26**, 776) empfehlen zur schnellen und sicheren Bestimmung von Eisen in Mineralwässern eine colorimetrische Methode mittelst Schwefelammon.

F. Elsner (Z. Nahrungsm. Hyg. **2**, 1) teilt eine Methode mit, Verunreinigungen von Brunnenwässern mit Gaswässern (Bestimmung von Ammoniak und Rhodanverbindungen) nachzuweisen.

Lalieu (Journ. de Pharm. d'Anvers 1887, 368; Arch. Pharm. [3] **25**, 1121) beschreibt einen Apparat zur Gasbestimmung im Wasser.

Léo Vignon (C. r. **105**, 1122) gründet eine Methode zur Bestimmung gelöster Kohlensäure im Wasser darauf, dass mit Phenolphtalein gefärbtes Kalkwasser durch diese Säure entfärbt wird. — E. Reichardt (Arch. Pharm. [3] **25**, 1049) ermittelt die Menge Kohlensäure im Wasser durch eine mit Rosolsäure gefärbte Barytlösung. — Um das bei dem gewöhnlichen Verfahren der Kohlensäurebestimmung im Wasser mittelst Kalk am Filter zu sammelnde Calciumcarbonat vor atmosphärischer Kohlensäure zu schützen, wendet Fr. Stolba (Listy Chem. **11**, 242; Chem. CBl. 1887, 1407) einen geeigneten Filtrirapparat an. — In Ergänzung seiner früheren Abhandlung über die Bestimmung der freien, halbgebundenen und gebundenen Kohlensäure in natürlichen Mineralwässern (J. pr. Ch. 1878) giebt W. Borchers (Z. anal. Ch. **26**, 720) an, dass bei Gegenwart von viel Bicarbonaten oder Alkalien ein lösliches Erdalkalisalz (Chlorbarium) zugesetzt werden müsse.

8. Eisbereitung und Kälteerzeugung.

F. Fol (Chem. Z. **11**, 224) teilt die Ergebnisse einiger Versuche zur Herstellung von Kältemischungen mit. In der folgenden Zusammenstellung sind die Gemische aus Wasser und Aethylalkohol zuvor auf 0° abgekühlt:

1. 100 g Aethylalkohol, 100 g Schnee, bezw. nachträglicher Zusatz von Schnee . . . . . = − 17·5° bezw. − 18·5° C.
2. 100 g Aethylalkohol, 100 g Wasser, 200 g Schnee . . . . . = − 15° „
3. 10 g „ 10 „ „ 100 „ „ . . . . . = − 8° „
4. 100 g Methylalkohol 100 „ „ . . . . . = − 20° „

5. 100 g Aethylalkohol, 100 g Methylalkohol, 200 g Schnee . . . . = — 22° C.
6. 100 g Glycerin, 300 g Schnee . . . . . = — 20° „
7. 100 g Rübenzucker, 100 g Schnee. . . . . = — 11° „
8. 100 g Melasse (spec. Gew. 1·410), 100 g Schnee . . . . . = — 8° „
9. 100 g Kastanienholzextract (1·21), 100 g Schnee . . . . . = — 2° „
10. 100 g mit Syrup verfälschtes Kastanienholzextract (1·21) 100 g Schnee . . . . . = — 3·5° „

Die Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure, die in der Grove'schen Batterie gebraucht worden war, bewirkt beim Vermischen mit Schnee oder Eis eine Temperaturerniedrigung, von 30—32° C., wie J. A. Bachmann (Am. Chem. Journ. **10**, 45) fand, wenn auf 100 cbcm Säure 280—340 g Eis oder Schnee verwendet werden.

Johann Quiri in Strassburg i. Els. (D. P. 40344.) Verflüchtigungs-Flüssigkeiten für Kälteerzeugungsmaschinen, aus schwefliger Säure und Kohlenwasserstoffen bestehend. Zur Erreichung eines Siedepunktes von — 12·5° bis — 13° C. in Kältemaschinen, welche durch Compression arbeiten, kommen die nachfolgenden vier Flüssigkeiten zur Anwendung: 1. Schwefligsäureanhydrid SO^2 (Siedepunkt — 10°) mit Isobutylen C^4H^8 (Siedepunkt — 6°), 2. Schwefligsäureanhydrid mit Propylen C^3H^6 (Siedepunkt — 30°), 3. Schwefligsäureanhydrid mit Butan C^4H^{10} (Siedepunkt 0°), 4. Schwefligsäureanhydrid mit Pentan C^5H^{12} (Siedepunkt + 32°); speciell ein Mischungsverhältnis von 90 Proc. schwefliger Säure und 10 Proc. eines der Kohlenwasserstoffe.

Der Apparat zur Erzeugung von Eis, Fig. 229, von B. Manfroni in Dresden (D. P. 43343) besteht aus der Verbindung eines mit einem schlechten Wärmeleiter ausgefüllten Gehäuses *a*, eines Siebkorbes *s* und eines innerhalb des letzteren rotirenden Cylinders *b*. Der Deckel desselben *c* ist mittelst eines Schildes *d* mit dem auf dem Gesamtdeckel *i* angebrachten Antriebmechanismus *mn* behufs Uebertragung der Rotation verbunden.

Fig. 230.

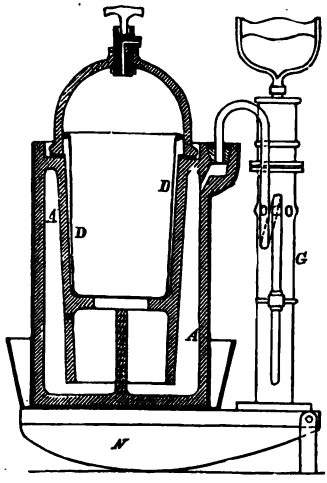
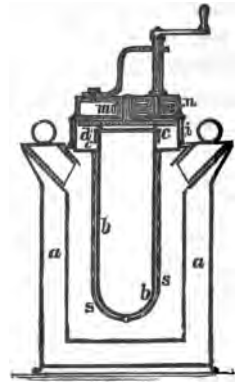


Fig. 229.



Fleuss in Newtown, Insel Wight, (D. P. 41078) hat eine Vacuum-Eismaschine für Handbetrieb construirt, Fig. 130. Das Gefäss *D* dient zur Aufnahme der in Eis zu verwandelnden Flüssigkeit. *A* ist der aus Steingut oder Glas

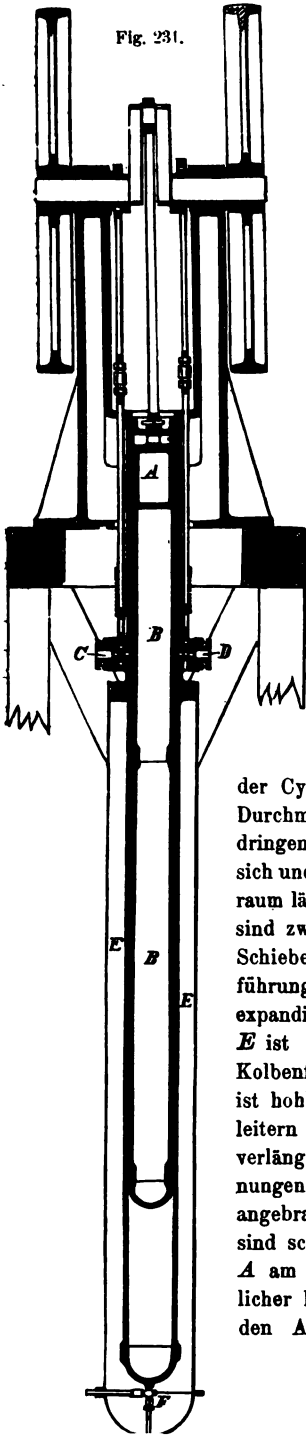


Fig. 231.

bestehende Säurebehälter; *G* ist die Luftpumpe. Ist eine hinreichende Verdünnung erzielt, so wird der Apparat auf den Wiegenfüssen *N* geschaukelt, um die Säure durchzurühren. Der Säurebehälter *A* ist mit einem Metallüberzuge versehen; der Zwischenraum zwischen beiden wird zur Erzielung völliger Luftdichte mit Paraffin ausgegossen.

Die Apparate zur Erzeugung äusserster Temperaturen von Ernest Solvay in Brüssel (D. P. 39280) sollen dazu dienen, die Erzeugung sehr hoher oder sehr niedriger Temperaturen durch eine Reihenfolge von Compressionen oder Expansionen zu erzielen. Hierbei wird die bei jeder Verdichtung oder Ausdehnung erzeugte Wärme oder Kälte in einem gleichsam als Regenerator dienenden Körper aufgesammelt und darauf von dem zur weiteren Verdichtung bezw. Ausdehnung bestimmten Gase aufgenommen. Der in Fig. 231 dargestellte Apparat besitzt einen mit einer Verlängerung *B* versehenen massiven Kolben *A*. Diese ist so lang wie der Cylinder *E*, hat aber einen etwas geringeren Durchmesser, so dass dieser Fortsatz beim Eindringen in die Verlängerung *E* des Cylinders zwischen sich und dieser einen schmalen ringförmigen Zwischenraum lässt. Am oberen Ende dieses Zwischenraumes sind zwei Rohrstutzen mit von Excentern bewegten Schieberventilen angeordnet, von denen *C* zur Einführung verdichteten Gases, *D* zum Auslassen des expandirten Gases dient. Die Cylinderverlängerung *E* ist von schlechten Wärmeleitern umgeben. Der Kolbenfortsatz besteht zweckmässig aus Metall und ist hohl, und wird im Innern mit schlechten Wärmeleitern angefüllt. Am unteren Teil der Cylinderverlängerung sind mit Verschlüssen versehene Oeffnungen *F* zum Auslassen von verflüssigtem Gase angebracht. *B* sowie die Cylinderverlängerung *E* sind schwach konisch gestaltet, und wenn der Kolben *A* am Ende seines Hubes steht, so ist ein schädlicher Raum nicht mehr vorhanden. Das jetzt in den Apparat *a* eingeführte Gas erfüllt dann den

ringförmigen Zwischenraum zwischen Kolbenfortsatz und Cylinderverlängerung. Während des Verweilens nimmt das Gas die Kälte auf, welche bei der vorhergehenden Expansion in den Wänden des ringförmigen Zwischenraumes aufgespeichert wurde. Beim Heben des Kolbens expandirt nun das Gas, wodurch eine neue Kältemenge erzeugt wird, die von der regenerirenden Garnitur aufgenommen wird. Wenn der Kolben das obere Hubende erreicht hat, so wird das expandirte Gas herausgelassen. Die in Fig. 232 angegebene Einrichtung ist doppeltwirkend. In dem mit Schiebern versehenen Cylinder *H* spielt ein Kolben *G*; der Eintritt des zu behandelnden Gases erfolgt durch das Rohr *K*, der Austritt durch das concentrische Rohr *L*. Der in Fig. 233 dargestellte Apparat besteht aus zwei concentrischen, in die Expansionskammer *O* einmündenden Röhren *N* und *P*, von denen erstere zur Zuführung des comprimirten und *P* zur Abführung des expandirten Gases dient, und wobei die erzeugte Kälte dem eintretendem Gase mitgeteilt wird. Die verflüssigten Gase sammeln sich im Rohr *R*, welches einen bedeutend geringeren Querschnitt hat, als *N*. Die so erzeugte Kälte kann zu den verschiedensten Zwecken, auch zur Verflüssigung von Luft, benutzt werden. Wenn man in dem Apparat Fig. 231 ein sehr schwer condensirbares Gas, z. B. Wasserstoff, verwendet, so kann man leichter condensirbare Gase dadurch verflüssigen, dass man sie aussen an der Wandung der Cylinderverlängerung von oben nach unten vorbeiführt. Zu dem Zwecke wird diese mit einem etwas weiteren Mantel umgeben. Wenn man umgekehrt verfährt und das Gas comprimirt, anstatt dasselbe expandiren zu lassen, so werden an Stelle von Kälte Temperaturen von immer steigender Höhe erzeugt. Wenn sehr hohe Temperaturen erreicht werden sollen, so muss die Cylinderverlängerung und der Kolbenfortsatz mit feuerfestem Material, z. B. Magnesia oder Graphit ausgekleidet werden.

Fig. 232.

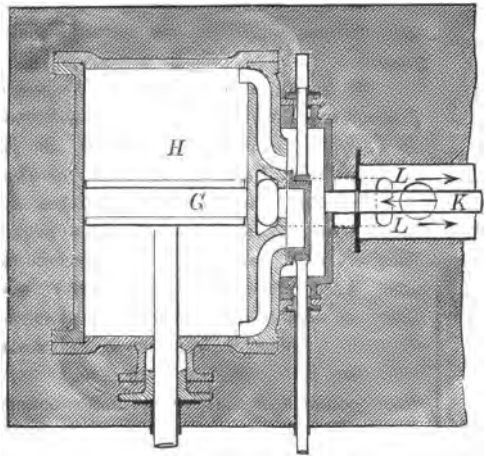
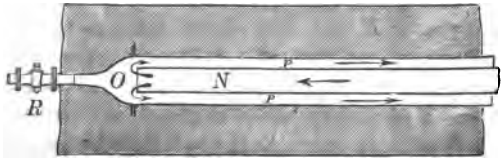


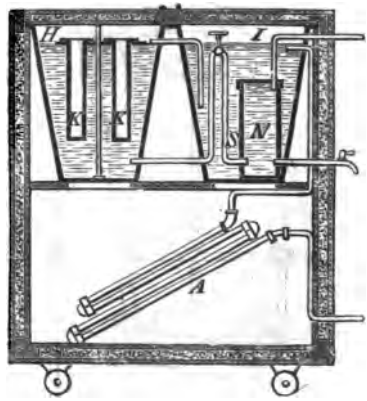
Fig. 233.



Cseke in Birmingham, (D. P. 38733). Vacuum-Eismaschinen mit Vacuum-Gefrier- oder Kühlkammer, in welche die Gefrierzellen eingehängt sind.

Der Apparat von A. D'Heureuse in Berlin (D. P. 41813) besteht aus dem zur Aufnahme von Gefriergefässen *K* und einer Kältemischung dienenden Behälter *H* und dem Kühlbehälter *J*, welcher mit einem Wassergefässe *N* versehen ist, aus welchem das von einem Wasserreservoire zugeführte Wasser mittelst des Rohres *S* in den Gefrierbehälter *H* geleitet wird, um hier die Kältesalze zu lösen. Die aus *H* überfliessende Flüssigkeit tritt in den Kühlbehälter *J*; die aus diesem abfliessende Kühlflüssigkeit wird in einer Rohrschlange *A* durch den Raum *F* hindurchgeleitet, wo die in derselben enthaltene Kälte zur Conservirung von Speisen u. s. w. ausgenutzt wird.

Fig. 234.



Eine Luftpumpe für Kältemaschinen hat Fleuss in Newton (D. P. 41111) construirt.

Franz Windhausen in Berlin (D. P. 39983) hat seine Maschine zum Comprimiren von Kohlensäure und zur Kälteerzeugung verbessert.[1]) Es wird eine beliebige Druckflüssigkeit im Compressionscylinder für sich allein oder in Verbindung mit einer unter dem Kolben befindlichen Oelschicht angewendet.

Compagnie Générale pour la Production du Froid (Procédés E. Fixary) in Paris. (D. P. 41020). Zur Beschleunigung der Entreifung bei dem im D. P. 33111[2]) angegebenen Verfahren wird das in der entreiften Rohrschlange befindliche, an der circulirenden Luft erwärmte Gas in die zu entreifende Rohrschlange und von dieser in den Compresser geleitet. Ferner ist ein drittes, in einer besonderen Abteilung befindliches Rohrsystem angebracht, in welchem Kühlgas oder Kühlflüssigkeit circulirt. Gegen dieses wird die Luft, nachdem sie die beiden ersten Rohrsysteme bestrichen hat, geleitet und dort ohne Reifbildung auf eine sehr niedrige Temperatur gebracht, um alsdann für Kühlzwecke der verschiedenen Art benutzt zu werden.

W. Raydt in Hannover hat Einrichtungen zur Bewegung von Gefrierzellen (D. P. 38675) angegeben; die Maschinenfabrik Deutschland in Dortmund ein Rührwerk zur Entluftung des Wasser (D. P. 42025).

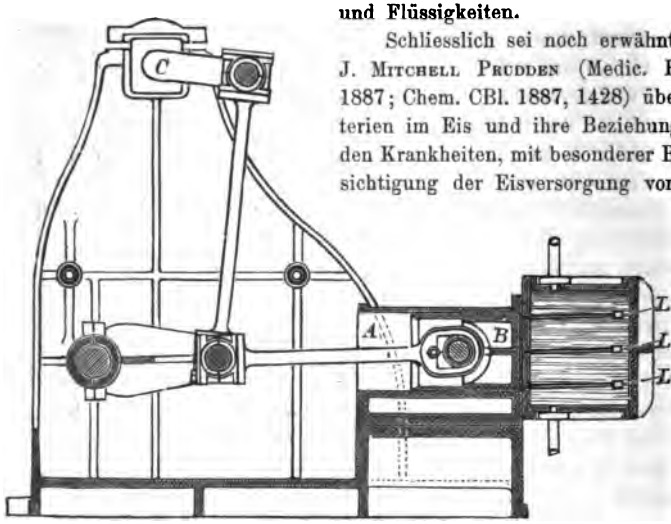
James Atkinson in London, hat einen Apparat zum Kühlen von Luft und anderen Gasen (D. P. 39891) construirt. Bei dem in Fig. 235 dargestellten Apparate macht der Kolben *B* während jeder Umdrehung der Kurbelwelle *C* vier Hübe. Die in den Cylinder *A* gesaugte Luft wird in demselben comprimirt und mit Hilfe der Kühlröhren *L* gekühlt; dann

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 382. – [2]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 345.

dehnt sie sich unter Leistung von Arbeit wieder aus und wird in gekühltem Zustande ausgetrieben.

Theisen & Langen in Köln a. Rh. (D. P. 42267). Apparat zum Ausgleich der Temperaturen zwischen Gasen und Flüssigkeiten.

Fig. 235.



Schliesslich sei noch erwähnt, dass J. Mitchell Prudden (Medic. Record. 1887; Chem. CBl. 1887, 1428) über Bacterien im Eis und ihre Beziehungen zu den Krankheiten, mit besonderer Berücksichtigung der Eisversorgung von New York, Untersuchungen veröffentlicht hat. B. Proskauer.

XXXIII. Nahrungsmittel.

1. Milch.

Palm (Z. anal. Ch. **26**, 319) hat nach seiner neuen Methode Frauenmilch untersucht und abweichend von Analysen anderer Chemiker im Mittel von 20 Untersuchungen gefunden: spec. Gew. 1·0276—1·0332, Trockensubstanz 12·192 Proc., Protein 2·358 Proc., Fett 4·057 Proc., Milchzucker 5·259 Proc. Bei weiteren 130 Analysen von Ammenmilch wurden 1·536—3·846 Proc. Gesamtprotein erhalten. — H. Focke (Rep. an. Ch. **7**, 342) fand in der Milch einer Amme, deren Milchabsonderung anscheinend für die Ernährung unzureichend war, Fett 6·14, Casein 0·93, Milchzucker 7·59 Proc. Salze 0·16 Proc., bei einem spec. Gew. von 1·0278 bei 15° C. — R. Schröter (J. f. Kinderheilk. **26**, Heft 3; Chem. CBl. 1888, 253) hat die Unterschiede in der Fällbarkeit der Eiweisskörper der Menschen- und Kuhmilch mittelst Magnesiumsulfat dargelegt.

R. Fröhling (Rep. an. Ch. **7**, 517) stellt die Durchschnittsergebnisse der bei der polizeilichen Controle in Braunschweig (Kindermilchstation) untersuchten Kuhmilch zusammen und führt die Methode an, nach der diese Ergebnisse gewonnen wurden.

P. Vieth (Analyst. **18**, 46) hat im Laboratorium der Aylesbury Dairy Comp. London im Jahre 1887 18611 Milchproben untersucht, welche als Mittel ein spec. Gewicht von 1·0322, Trockensubstanz 12·94 und Fett 3·82 Proc. ergaben. Es wird in dem Bericht auf die Schwankungen der Zusammensetzung der Milch in den einzelnen Monaten Rücksicht genommen. — Von 322 Rahmsorten war durchschnittlich der Fettgehalt 43·2 Proc.; Devonshire-Rahm hatte 46·92—62 Proc., im Mittel 55·51 Proc. Fett; 36·94 Proc. Wasser, 6·97 Proc. Eiweiss und Zucker und 0·58 Proc. Asche. — Der Jahresb. der Milchw.-Vers. Stat. zu Kiel 1885/86 enthält wertvolle Angaben über die Zusammensetzung der Kuhmilch, bezüglich ihrer Jahresschwankungen im Gehalt an Trockensubstanz, Fett, spec. Gew. und bezüglich der Unterschiede bei der Abend- und Morgenmilch. — Armsby (Milchz. **17**, 15) hat bei einer Herde von 20 Jersey-Kühen während eines Jahres in der Morgenmilch im Mittel 14·7 Proc. Trockensubstanz, 5·44 Proc. Fett und ein spec. Gew. von 1·034 beobachtet.

L. F. Nilsson (CBl. Agr. Ch. **17**, 171; Chem. CBl. **88**, 441) stellt auf Grund seiner Analysen die Unterschiede im Fettgehalte der Milch zusammen, wie dieselben durch die Tages- und Jahreszeiten, durch die Individualität bedingt werden. Besondere Beachtung verdienen die Untersuchungen des Vf. über den Gehalt des Fettes an flüchtigen Fettsäuren unter den verschiedenen Verhältnissen.

John Sebelien (Milchz. **16**, 1014) stellt die Ansichten Hammarsten's über die Eiweisskörper der Kuhmilch zusammen; die Ansichten Duchaux's über denselben Gegenstand werden als nicht zutreffend bezeichnet. — In einer grösseren Abhandlung werden von Duchaux die Versuche, welche zur Ermittelung des Wesens der Milch angestellt worden sind, beschrieben (Le lait. Etudes chimiques et mikrobiologiques. Paris 1887.) Die einzelnen Capitel beschäftigen sich 1. mit den Proteinstoffen der Milch. 2. dem Lab, 3. der Casease, 4. der Veränderlichkeit des Käsestoffes.

A. Andouard (C. r. **104**, 1298) hat die Schwankungen des Phosphorsäuregehaltes der Kuhmilch zu verschiedenen Zeiten der Lactationsperiode und bei verschiedener Fütterung studirt.

Der Eisengehalt beträgt nach A. Mendes de Leon (Chem. Z. **12**, Rep. 9) bei Frauenmilch (16 Best.) 2·54 mg, Kuhmilch (8 Best.) 4·04 mg pro 1000 g. — Die Asche des Milchschorfes, d. h. des an den Wandungen des Gefässes beim Kochen der Milch sich abscheidenden Schorfes enthält nach Storch (Kemiske og Mikrosk. Undersogels af et ejendommeligt Stof):

Kali	9·12 Proc.	Eisenoxyd	0·56 Proc.
Natron	4·53 „	Phosphorsäure	38·64 „
Kalk	38·58 „	Schwefelsäure	5·57 „
Magnesia	2·86 „		

Löffler (Berl. Klin. Wochenschr. 1887, No. 33) beschreibt die bisher in der Milch gefundenen Mikroorganismen und ihr Verhalten zur Milch, mit besonderer Berücksichtigung der pathogenen Mikroben. Schliesslich werden noch einige bacteriologische Mitteilungen über Kumys und Kefir

gemacht. — P. Vieth (Journ. R. Agric. Soc. of. Engl. 1887, 374) legt die Veränderungen dar, welche die Mikroorganismen in Milch, Butter, Käse etc. hervorrufen können.

Aus New-York wurden mehrere Fälle von Vergiftung durch Milch berichtet, welche von einer mit Klauenseuche behafteten Kuh herstammen sollte (Molkerei-Z. **1**, 247). — J. E. Alén (Chem. Z. 1887, 509) teilt einige Analysen von abnormer Kuhmilch mit. Das spec. Gew. betrug 1·038 bis 1·0358, der Trockensubstanzgehalt 13·8—15·6, Fettgehalt 4·49 Proc., einen Monat später enthielt dieselbe Milch 16·63 Proc. Rückstand, 6·4 Proc. Fett, 9·23 Proc. Proteinstoffe, Milchzucker und 1 Proc. Asche.

W. Gutmann (Balt. W. Dorpat 1887, 129) äussert sich über die Geniessbarkeit des Fleisches und der Milch tuberculöser Rinder. — Vogel (Molkerei-Z. 2, **1**, 287). Ueber Milchfehler. — Schaffer (ebenda 403) untersuchte die Milch einer Kuh mit „gelber Galt"; dieselbe war gelb und enthielt 89·34 Proc. Wasser. 1·99 Proc. Fett, 6·0 Proc. Gesamteiweiss, 1·84 Proc. Milchzucker, 0·83 Proc. Asche.

Die Aschen zweier käsiger Milchproben zeigten folgende Zusammensetzung nach Schrodt (Jahresb. Milchw. Vers. Stat. Kiel 1885/86):

	I	II		I	II
Kaliumoxyd	25·73 Proc.	24·29 Proc.	Eisenoxyd	Spuren	
Natriumoxyd	14·15 „	7·95 „	SO^3	3·02 Proc.	2·86 Proc.
Calciumoxyd	21·87 „	24·45 „	P^2O^5	23·71 „	30·31 „
Magnesia	2·59 „	1·07 „	Chlor	11·79 „	10·64 „

Büffelmilch, welche F. Strohmer (Z. Nahrungsm. Hyg. **2**, 17) analysirte, hatte einen ausgesprochenen Geruch nach Moschus, ein spec. Gew. von 1·0319 und enthielt 81·67 Proc. Wasser, 9·02 Proc. Fett, 3·99 Proc. Casein, 4·50 Proc. Milchzucker und 0 77 Proc. Asche. Der Stickstoffgehalt betrug 0·6 Proc., der Phosphorsäuregehalt 0·3 Proc. Eine zweite, bereits in Säuerung übergegangene Probe enthielt 8·99 Proc. Wasser, 8·54 Fett und 0·62 Proc. Stickstoff.

Sartori (Annuar. Staz. Sperim. di Caseif. Lodi 1887, 55) hat zwei Durchschnittsproben der Milch von 2 700 Schafen untersucht und im Mittel gefunden: spec. Gew. 1·0377 bei 15°, Wasser 78·7, Fett 8·94, Eiweissstoffe 6·34, Milchzucker 5·01, Asche 1 Proc.

Die Milch eines Maultieres war nach E. F. Ladd (CBl. Agric. Ch. **16**, 645) zusammengesetzt: 91·59 Proc. Wasser, 1·59 Proc. Fett, 1·64 Proc. Eiweissstoffe, 4·80 Proc. Milchzucker, 0·38 Proc. Asche.

In Bayern ist für den Verkehr mit Kuhmilch eine oberpolizeiliche Vorschrift (15. Juli 1887) erlassen worden (Veröff. Kaiser-Ges. 1887, 494); neben derselben ist eine Anweisung für die Untersuchung der Milch veröffentlicht worden, welche den Polizeibehörden, wie den Experten als Anleitung dienen (A. Vorläufige Untersuchung an der Verkaufsstelle, B. Untersuchung durch den Sachverständigen, C. Stallprobe).

C. Bischoff (D. Viertelj. Schr. öff. Ges. Pfl. **19**, 411) schildert die Beschaffenheit der Milch des Berliner Marktes und motivirt die von dem Ber-

liner Polizeipräsidium erlassene Verordnung[1]), den Verkehr mit Milch betreffend. — In Anschluss hieran spricht sich P. Vieth (Milchz. 16, 690. 709) über die polizeiliche Beaufsichtigung des Milchhandels aus. — Es sei erwähnt, dass zu der Berliner Polizeiverordnung (l. c.) eine Ausführungs-Anweisung ergangen ist (Veröff. Kais. Ges. 1888, 43).

Eine Polizeiverordnung in Nordhausen (Veröff. Kais. Ge , 9 vom 10. August 1887 regelt den Verkehr mit Milch daselbst. Vollmilch soll ein spec. Gew. von mindestens 1·030 bei 15° und einen Fettgehalt von mindestens 1·5 Proc. besitzen. Für Mager- oder Halbmilch ist ein spec. Gew. von 1·032 (minim.) und ein Fettgehalt von 0·15 Proc. (minim.) festgesetzt worden.

Unter den Deputirten des Schweiz. milchw. Vereines und des Vereines Schweiz. anal. Chemiker sind Vereinbarungen betr. die Untersuchung und Beurteilung der Milch getroffen worden (Milchz. 17, 5; Chem. CBl. 1888, 477.). Dieselben umfassen ein Regulativ für die Entnahme von Proben, Prüfung der Milch behufs Bestimmung des Gehaltes und Ermittelung von Fälschungen und ihrer fehlerhaften oder krankhaften Beschaffenheit. Schliesslich wurden Normen für die Beurteilung festgestellt.

Jos. Klaudi (Listy Chem. 12, 89; Chem. CBl. 1888, 293) teilt Analysen Prager Stallmilchproben mit, die ein spec. Gew. von 1·0322—1·0347 (blaue Milch im Mittel 1·0351), Fett 3·06—3·82 Proc., Trockensubstanz 10·97 bis 13·92 Proc., Asche 0·68—0·75 besassen.

P. Vieth (Analyst. 1887, 59) erörtert in: „Notizen zu einer vollständigen Milchanalyse" die Bestimmung der Asche, des Milchzuckers, der Proteinstoffe, des Fettes und des Wassergehaltes. Die Asche wird durch Verkohlen und Ausziehen der Kohle mit heissem Wasser etc. bestimmt, die Proteinstoffe nach der Rittbausen'schen Methode, der Milchzucker durch Polarisation, das Fett nach dem Gipsverfahren und das Wasser durch Eintrocknen bis zum constanten Gewicht.

F. G. Short (Am. Ch. J. 9, 99) empfiehlt eine abgekürzte Methode zur Milchanalyse, besonders wenn zahlreiche Milchproben zur Untersuchung vorliegen.

Die Analytiker von Sommerset House (London) haben eine Zahl angegeben, nach der man die Resultate für die festen, nicht aus Fett bestehenden Bestandteile der Milch corrigiren muss, wenn diese einige Zeit gestanden und sich dabei zersetzt hat. C. Estcourt (Analyst. 12, 224) und A. W. Stockes (ebenda 226) bestreiten die Berechtigung dieser Correctur, welche unzuverlässig sei.

Rousse in Fonteanay le Comte (D. P. 42964) hat eine Milchwaage construirt. Man füllt ein Gefäss von ungefähr 1 l Inhalt mit destillirtem Wasser, bringt das Instrument, Fig. 236, hinein, nachdem vorher in dessen Ballon *E* 5 cbcm der Milch gebracht worden, die man wägen will, und taucht es bis

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 388.

zum Teilstrich 50 ein. In das Gefäss ist ausserdem behufs Feststellung der Temperatur des Wassers ein Thermometer einzuhängen. Wenn das Instrument in Ruhe ist, liest man die Angaben desselben an der am Halse *D* angebrachten Scala, sowie diejenigen des Thermometers ab. Dieselben geben die Dichtigkeit der Milch bei der während des Versuches herrschenden Temperatur an.

Fig. 236.

J. Skalweit (Rep. an. Ch. **7**, No. 26) hält die Adams'sche Methode zur Fettbestimmung in der Milch für zuverlässiger[1]) als das aräometrische Verfahren von Soxhlet. — L. Chevron (L'Ind. laiter. **12**, 420) hält diese Skalweit'schen Bedenken für nicht zutreffend, da die auf gewichtsanalytischem Wege einerseits und nach der aräometrischen Methode andererseits erlangten Resultate nur um 0·025 Proc. im Mittel abwichen. Bei ersterem wurden 10 cbcm Milch mit Gips eingedampft und 8—10 Stunden lang im Soxhlet'schen Heberextractionsapparate mit Aether ausgezogen.

W. Johnstone (Analyst **12**, 234) empfiehlt Asbest als Ersatz von Fliesspapier bei Adams' Verfahren der Fettbestimmung. — Th. Macfarlane (Trans. Royal. Soc. Canada Sect. **3**, 1887) hat mit Asbest gute Resultate erlangt.

B. Röse (Z. angew. Ch. **1**, (1888) 100) verfährt zur Milchfettbestimmung folgendermaassen: 20 g Milch werden mit 2 cbcm Ammoniak versetzt, und in einem Scheidetrichter von eigner Construction mit Aether und Petroleumäther geschüttelt. Von der Aetherfettschicht werden 25 cbcm eingedampft und das Fett getrocknet, indem man es in ein auf 85—90° erwärmtes Glycerinbad bringt und einen Luftstrom etwa 10 Min hindurchleitet; dann wird gewogen. Verf. erwähnt noch, dass ein Aufbewahren der mit Seesand eingedampften Milchproben behufs späterer Extraction mit Aether nicht zulässig ist, da Verluste an Fett stattfinden. H. Schreib (ebenda 135) kann die letzteren Angaben Röse's nicht bestätigen, ebenso nicht J. H. Vogel (Chem. Z. **12**, 353).

H. N. Morse, Piggot und Burton (Am. Ch. Journ. **9**, 108, 222) bringen 20 g wasserfreies Kupfersulfat mit 10 cbcm Milch zusammen, entfetten dann mit Petroleumäther, verseifen das Fett mit $^1/_2$ Normal-Kalilauge und titriren den Ueberschuss des nicht zur Verseifung verbrauchten Alkalis zurück. Die Resultate stimmen mit den auf gravimetrischem Wege erlangten gut überein.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes von Mager- und Buttermilch mittelst des Laktokrits von de Laval[2]) macht das Bergedorfer Eisenwerk durch Circular vom Juni 1887 bekannt, dass es sich (auf Grund von 250 Analysen) bei entrahmter Milch empfiehlt, zu dem Fettgehalte einen grösseren oder kleineren Procentsatz hinzu zu zählen, und zwar wenn der Laktokrit anzeigt:

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 843. — [2])Techn.-chem. Jahrb. 9, 390.

Zwischen	0·1	Proc.	sind	zu	addiren	.	.	.	0·3	Proc.
„	0·1–0·5	„	„	„	„	.	.	.	0·25	„
„	0·5–0·6	„	„	„	„	.	.	.	0·20	„
„	0·6–0·7	„	„	„	„	.	.	.	0·15	„
„	0·7–0·8	„	„	„	„	.	.	.	0·12	„
„	0·8–1·0	„	„	„	„	.	.	.	0·10	„
„	1·0–1·5	„	„	„	„	.	.	.	0·05	„

N. Gerber und F. Streckeisen (Milchind. 1887, 111) haben vergleichende Fettbestimmungen nach dem araeometrischen Verfahren, mit dem Laktokrit und dem Laktobutyrometer ausgeführt. Die ersten beiden Verfahren gaben gut übereinstimmende Resultate, das letztere zeigte einmal um 0·233 Proc., ein anderes Mal um 0·304 Proc. zu wenig Fett an.

Eugling und von Klenze (Milchz. **16**, 569) teilen die Ergebnisse von 15 Versuchen, welche mit dem Laktokrit erhalten wurden, mit. — Vgl. hierzu G. de Laval's Milchschleuder für den Handbetrieb (Molkereiz. **1**, 242) und Kirchner (Milchz. **16**, 470). — Auf Grund von einer Anzahl von Versuchen kommen W. Eugling und von Klenze (Milchz. **16**, 509) zu dem Resultate, dass der Laktokrit vorzügliche Fettbestimmungen der Milch ergebe, und besonders für Molkereien zu empfehlen sei. Die Bestimmungen stehen den araeometrischen an Genauigkeit nicht nach, sowol bei Voll- wie Magermilch, wenn für die letztere die von de Laval festgesetzten Correcturen (s. o.) in Anwendung gebracht werden. — M. Schrodt und O. Henzold (Landw. Wochenbl. f. Schleswig-Holstein **37**, 477; Milchz. **16**, 554) haben die Resultate, welche mit dem Laktokrit erhalten werden, verglichen mit dem gewichtsanalytischen (Seesand, Seesand und Gips, Gips) Verfahren und gelangten zu dem Schlusse, dass der Laktokrit für die praktischen Zwecke des Molkereibetriebes, sobald es sich um die Ausführung einer grösseren Anzahl von Fettbestimmungen handle, zwar Verwendung finden könne, dass es aber zur Erzielung guter Ergebnisse notwendig sei, die an den Laktokritröhren abgelesenen Volumprocente Fett mittels des spec. Gew. der Milch in Gewichtsprocente umzurechnen. Die Versuche zur Ermittelung des Fettgehalts von Magermilch mit dem Laktokrit führten zu keinen günstigen Ergebnissen. — Verff. haben auch vergleichende Versuche angestellt, ob Seesand bei der gewichtsanalytischen Fettbestimmung bessere Resultate gebe, als Gips.

Otto Hehner und H. Droop Richmond (Analyst **13**, 26), Ueber die Beziehung zwischen specifischem Gewicht, Fett und den nicht aus Fett bestehenden Teilen der Milch auf Grund der von der Gesellschaft öffentlicher Analytiker aufgestellten Methode (s. o.). Die Gleichung lautet: $F = \frac{5}{6}(T - \frac{D}{4})$, in der F die Procente Fett, T der Rückstand und D das Nichtfett (T-F) bezeichnet. „Es sollte keine Milchanalyse als correct angesehen werden, in der die gefundenen Resultate nicht annähernd übereinstimmen mit den nach dieser Formel berechneten.“ — H. Droop Richmond (Analyst **13**, 65) hat ein Instrument „Rechenmaschine“ construirt, mittelst dessen die von Hehner und dem Verf. gefundenen Beziehungen zwischen Fett, festem Nichtfett und spec.

Gew. dargestellt werden, derart, dass man, sobald zwei der genannten Bestandteile bekannt sind, den dritten am Instrument ablesen kann. — P. Vieth (ebenda, **13,** 49) hält die von Hehner und Richmond bei Aufstellung der Formel angewandte Methode der Fettbestimmung in der Milch nicht für exact (Trocknen der Milch auf Papier).[1]) In 628 Analysen, die nach Fleischmann's Methode und Formel[2]) angestellt bezw. berechnet waren, schwankten die gefundenen und berechneten Werte für Fett zwischen — 0·2 bis + 0·2 Proc.

Die Gesetzgebung über die Grenzen des Trockengehalts der Milch in den Ver. Stat. Nordamerikas kritisirt Geo Abbot (Amer. Dairyman; Milchz. **17,** 148. 168). — Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Trockenrückstandes und Fettes in Milch und Butter empfiehlt J. Gantter (Z. anal. Ch. 1887, 677) anstatt des Gipses etc. mit Petroläther ausgezogenen Sulfit-Holzstoff zu verwenden.

Ueber das Ausrahmen der Milch während des Verkaufs hat P. Vieth (Milchz. **16,** 789) in 171 Fällen Beobachtungen angestellt, welche in Bestimmungen des Trockenrückstandes vor und nach dem Ausfahren der Milch bestanden.

Methoden der Milchanalyse werden von dem Unit. Stat. Depart. of Agric. No. 16. 73 (Chem. N. **57,** 98) veröffentlicht. Es handelt sich besonders um die Gesamtstickstoffbestimmung bezw. Caseinbestimmung, die nach Kjeldahl oder durch Verbrennung mit Natronkalk ausgeführt werden soll. — Die Fettbestimmung geschieht nach Adams oder nach Morse, Piggot und Burton (s. o.); der Milchzucker wird mittelst Polarisation bestimmt, nachdem die Eiweisskörper durch saure Quecksilbernitrat- bezw. Jodidlösung gefällt worden sind.

Palm, Nachweis und Bestimmung der Milchsäure (Z. anal. Ch. **27,** 33.)

P. Vieth (Analyst **13,** 63) verwendet zum Fällen der Proteide und des Fettes an Stelle von Bleizucker und Essigsäure jetzt Mercurinitrat; das Filtrat wird behufs Milchzuckerbestimmung polarisirt. Bei Berechnung der Resultate muss das Volum des gefällten Fettes und der Eiweissstoffe Berücksichtigung finden.

Jos. Herz (Milchz. **16,** 969) giebt eine Magermilchprüfung nach dem spec. Gew. bei bekanntem spec. Gew. und Fettgehalt der Vollmilch an. Verf. hat auf Grund der Fleischmann'schen Formel[3]) eine Tabelle zusammengestellt, aus der man aus dem durch Wasserzusatz zur Milch veränderten spec. Gew. einer Milch und dem Fettgehalte den Trockenrückstand ersehen kann.

Conserviren. Milchpräparate. Schmidt, Ernährung des Kindes im ersten Lebensjahre, (CBl. allg. Ges. **6,** 86) beschreibt den Soxhlet'schen[4]) Milchkochapparat und stellt folgende Thesen auf: I. Ein Verfahren, welches frische Kuhmilch keimfrei macht und bis zum Verbrauch auch sicher keimfrei erhält, würde einen grossen Teil der Verdauungskrankheiten, welche

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9,** 389. — [2]) ebenda **9,** 388. — [3]) Tech.-chem. Jahrb. **7,** 348; **9,** 388. — [4]) Techn.-chem. Jahrb. **9,** 392.

40—60 Proc. aller Todesfälle bei Kindern unter einem Jahre herbeiführen, sicher verhüten. Diesen Anforderungen entspricht bis heute am besten das Soxhlet'sche Milchkochverfahren. — II. Wenn auch die Kosten des Soxhlet'schen Milchkochapparates geringe und die Handhabung desselben eine verhältnismässig einfache ist, so darf man doch bei dem ärmeren Teil der Bevölkerung die Anwendung und genaue Durchführung dieses Verfahrens nicht erwarten. Im Interesse der öffentlichen Gesundheitspflege wäre daher die Einrichtung von Centralstellen erwünscht, in welchen die nach dem genannten Verfahren zur unmittelbaren Darreichung an Säuglinge vorbereitete Milch abgegeben würde.

Dircks & Möllmann (Milchz. **16**, 619) beschreiben einen Pasteurisirungsapparat für Milch. — E. Scherff & C. Drenikbau in Steudorf (E. P. 14744) haben einen Vacuumapparat construirt, der zum Conserviren bezw. Eindicken von Milch bei 60—75° sich besonders eignen soll.

Ein von Chr. G. Dahl in Drammen, Norwegen (D. P. 39796) angegebenes Verfahren zum Conserviren von Milch besteht in dem Abkühlen frisch gemolkener Milch in unverändertem Naturzustand auf ungefähr 10—15° C., in dem darauf folgenden Einfüllen in die für den Gebrauch bestimmten Gefässe, in luftdichtem Verschliessen und Erhitzen derselben auf ungefähr 70° C. unter Erhaltung dieser Temperatur während ungefähr $1\frac{3}{4}$ Stunden, in darauf folgender Abkühlung der Milchgefässe auf 40° C. und Erhaltung dieser Temperatur während $1\frac{3}{4}$ Stunden, in darauf folgendem raschen Wiedererhitzen auf ungefähr 70° C., in Wiederholung der genannten Erhitzung, Abkühlung und Wiedererhitzung mit ungefähr $\frac{1}{2}$stündiger Dauer der letzten Erhitzung, in darauf folgender Erhitzung auf 80—100° C. für ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde und endlich in einer darauf folgenden Abkühlung auf 15°. (Vgl. hierzu auch Milchz. **16**, 736.)

Der Dampfmilcherhitzer von Franz Hochmuth in Dresden (D. P. 40730) besteht aus einer durch Dampf erhitzten Wellblech-Heizfläche. Parallel zu derselben sind im Innern des Dampfraumes andere gewellte Bleche angebracht. Der Raum zwischen beiden Wellblechen füllt sich mit Condensationswasser und dieses wird von dem Dampfe auf der Rückseite erwärmt, so dass die sonst leicht eintretende Ueberhitzung der Heizfläche durch directe Berührung mit dem Dampfe und das dadurch verursachte Anbacken von Eiweiss aus der Milch auf der Heizfläche vermieden wird. Der ganze Apparat bildet entweder ein viereckiges oben erweitertes Gefäss mit der Heizfläche *H* auf der geneigten Rückseite (Fig. 237) oder besitzt die Form eines Wellblechkühlers (Fig. 238). Die Milch rieselt in beiden Fällen aus einer Verteilungsrinne *U* bzw. *V* über die

Fig. 238.

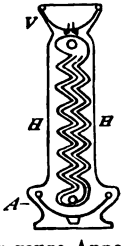
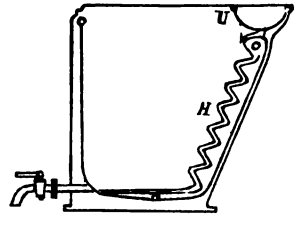


Fig. 237.



Wellblechfläche herab und sammelt sich auf dem Boden des kastenförmigen Apparates (Fig. 237) oder in der Auffangrinne *A* (Fig. 238) an.

P. Jensen (E. P. 10903) kühlt behufs Conservirung die Milch auf 10—15° ab, sterilisirt sie dann in geschlossenen Gefässen bei 150°, erhitzt mehrmals $1^3/_4$ Stunde auf 70° und kühlt jedesmal ebenso lange auf 40° wieder ab. Nachdem die Milch schliesslich noch auf 100° $^1/_2$ Stunde lang erhitzt worden war, wird sie wieder auf 15° gebracht.

L. v. Wagner (Milchz. **17**, 86) lenkt die Aufmerksamkeit auf eine neue Milchconserve, deren Herstellung aber leider nicht beschrieben wird.

M. Kretschmer (Chem. Ztg. 1887. 476) dampft zum Nachweis von Borsäure in der Milch mit rauchender Salzsäure ein und hält eine nicht leuchtende Flamme in die Dämpfe: (Grünfärbung). — In Wien wird nach F. M. Horn (Z. chem. Ind. **2**, 329) die Milch behufs Conservirung mit Benzoesäure versetzt, welche man nach Entfernung der Eiweissstoffe als Kupferbenzoat nachweisen kann.

R. Ellin in Yonkers, New-York, stellt concentrirte Milch (D. P. 39397) her, indem ein Gemisch von Milch mit Zucker in einem durch Wasser-, Luft-, oder Dampfbad geheizten Rührwerkskessel im Vacuum bei ca. 50 bis 53° C. eingedampft wird. Das Rührwerk besteht aus zwei Systemen von Messern und Schabern, welche in entgegengesetzter Richtung oder mit verschiedener Geschwindigkeit rotiren.

Carnrick in New-York (D. P. 41988) stellt Milchpulver folgendermassen her: Abgerahmte Milch wird in einem mit Rührwerk, Wassermantel und Absaugerohr versehenen Vacuumabdampfapparat bei einer Temperatur von 60 bis 70° bis zur Syrupconsistenz eingedickt und in diesem Zustande unter weiterem Erwärmen auf 50 bis 55° und fortwährendem Rühren mit 30 bis 50 Gewichtsprocenten fein gepulvertem Rohrzucker versetzt und so lange behandelt, bis das Ganze eine trockene, körnige Beschaffenheit angenommen hat. An Stelle von Rohrzucker kann auch Traubenzucker, Milchzucker oder trockenes, vorher erzeugtes Milchpulver verwendet werden. — Ein sehr gut haltbares Milchpulver, durch Eindampfen von Milch im Vacuum und Versetzen mit weissem Zucker wird in England hergestellt. (Milchz. **16**, 863.)

Eingedickte holsteinische Kuhmilch wurde von M. Schrodt (Jahresb. Milchw. Vers. Stat. Kiel 1885/86. 12) untersucht. Sie enthielt 65·97 Proc. Wasser, 8·46 Proc. Fett, 8·36 Protein, 15·07 Proc. Milchzucker und 1·14 Proc. Asche. Es sind beim Gebrauche zu 1 Tl. der eingedickten Milch 2·78 Tle. Wasser nötig. —

R. Marloth (Arch. Pharm. [3] **25**, 774) berichtet über ein dem Kumys ähnliches Getränk „Omeire", welches die Hereros im deutschen südwestafrikanischen Schutzgebiete durch Gärung bereiten.

Galazyma heisst ein neuer Milchwein, der nach Dujardin-Beaumetz (Milchz. **16**, 496) in der Weise bereitet wird, dass 1 l Milch und 10 g Zucker mit 4 g Hefe in Gärung versetzt wird; Alkoholgehalt 1—2 Proc.

Ueber Kefir liefert Adams (Aerztl. Centr. Anz. 1887 No. 5), medicinisch praktische Notizen, denen Rudeck (ebenda) chemisch-analytisch Bemerkungen zufügt. — M. E. Reeb (Journ. Pharm. d'Als. Lorr. 1887, 159) giebt eine Darstellung von Schüttelkefir, welcher 2 Vol.-Proc. Alkohol enthält.

Unter der Bezeichnung „Skyr" wird in Island ein durch saure Gärung und Lab hergestelltes Milchpräparat genossen, welches nach einer Analyse von C. Petersen (Viertelj. f. Fortschritte Nahrungsm. Chem. **2**, 368) enthält: 81·07 Proc. Wasser, 3·28 Proc. Fett, 11·09 Proc. Käsestoff, 2·69 Proc. Milchsäure und 1·74 Proc. Asche, welch' letztere zu 30·3 Proc. aus Phosphorsäure besteht.

Die Darstellung von Milchgelee ist von O. Liebreich (Therap. Monatsh. 1888, 48; Chem. CBl **88**, 293) angegeben worden.

Ersatzmittel für Milch. Lenfantine von Pischinger in Wien enthält nach Jaq. Rainer (Pharm. Post **21**, 72) 1·8 Proc. Asche, 1·09 Proc. Calciumphosphat, 1·3 Proc. Fett, 31·25 Proc. Zucker, 15·6 Proc. Proteine, 46·5 Proc. Kohlehydrate. Das Lefantine soll ein Nährmittel für Kinder und Reconvalescenten sein.

Neave's Kindernahrung und Frauenmilch unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung folgendermaassen (Ind. Bl. 1887, 133).

	Neave's Kindernahrung:	Frauenmilch:
Fett	1·26 Proc.	4·0 Proc.
Stickstoffhaltige Stoffe	2·51 „	2·5 „
Kohlehydrate	10·42 „	6·5 „
Salze	0·40 „	0·5 „
Kalk	0·08 „	0·08 „
Phosphorsäure	0·13 „	0·11 „

Stutzer (Pharm. Centr. 1887, 229) hat ebenfalls eine Untersuchung von Neave's Kindermehl ausgeführt, nachdem die Nahrung genau nach der in der Gebrauchsanweisung gegebenen Vorschrift mit Milch zubereitet war. Die Suppe enthielt 9·1 g Fett, 18·12 g Albuminate, 1·85 g Cellulose, 75·03 g Kohlehydrate, 2·89 g Salze in 720 cbcm. Von den Albuminaten waren 94·5 Proc. leicht verdaulich. — Nach Schweissinger (ebenda 1887, 245) ergab dieses Kindermehl 12·31 Proc. Proteinkörper, 1·82 Proc. Fett, 79·46 Proc. Kohlehydrate, 1·05 Proc. Asche, 0·257 Proc. Phosphorsäure, 1·81 Proc. Cellulose und 3·58 Proc. Feuchtigkeit. Die daraus mit Milch (von 2·99 Proc. Fett-, 13·05 Proc. Rückstands- und 0·75 Proc. Aschengehalt) bereitete Suppe von 750 cbcm Raum besass 8·50 g Fett, 17·91 g Eiweissstoffe (davon 16·38 g leicht verdaulich) 0·98 g Cellulose, 71·40 g Kohlehydrate, 2·59 Proc. Asche, darin 0·952 g Phosphorsäure und 0.501 g Kalk.

Lactina Bowick besteht nach Grönland (Viertelj. Schf. Fortschr. Nahrungsm. Chem. **2**, 199) aus Roggen- und Weizenmehl und dem Samen des Bockshornklees. Kobus (Landw. Jahrb. **13**, 848) fand darin 13·0 Proc. Wasser, 16·51 Proc. Rohprotein, 2·76 Proc. Fett, 63·20 Proc. stickstofffreie Extractivstoffe, 1·12 Proc. Rohfaser, 3·4 Proc. Asche.

Nach A. Stutzer (Milchz. **17**, 64) enthält die Kälbernahrung von Grosswendt und Blunck (Hamburg):

Fett	20·45 Proc.	Salze	3·32 Proc.
Protein, leicht verdaulich	25·26 „	Holzfaser	1·38 „
Wasser	6·26 „	Zucker und Dextrin	20·77 „
Unverdauliche stickstoffhaltige Stoffe	1·68 „	Stärkemehl und sonstige N-freie Extractivstoffe	20·88 „

Verf. hält das Präparat für besser, als die bisher in den Handel gebrachten Nährmittel für Kälber. — Kirchner (Milchz. **17**, 81) hat mit derselben Kälbernahrung Fütterungsversuche angestellt; nach seiner Analyse enthielt dieselbe:

Wasser	6·96 Proc.	Rohfaser	1·797 Proc.
Stickstofffreie Extractivstoffe	40·04 „	Fett	22·114 „
Protein	25·4 „	Asche	2·686 „

2. Butter und Käse.

Butter. Das Ackerbauministerium der Ver. St. Am. hat für die Untersuchungen von Butter Vorschriften erlassen (Chem. No. **57**, 83; Z. angew. Ch. 1888. 211), welche sich beziehen 1. auf die mikroskopische Prüfung. 2. auf die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Butterfettes bei 40° (im Piknometer), 3. des Schmelz- und Erstarrungspunktes, 4. der Menge der flüchtigen Säuren, 5. der löslichen und unlöslichen Fettsäuren, 6. der Verseifungszahl, 7. des Wassergehaltes, 8. des Kochsalzes, 9. des Caseins. Die Einzelheiten der Methoden sind in dem Erlass beschrieben.

In Grossbritannien ist ein Kunstbuttergesetz (Veröff. Kais. Ges. 1887, 624) *„An act for the better prevention of the fraudulent sale for margarine“* unterm 23. August 1887 veröffentlicht worden. Unter „Butter“ soll demzufolge ausschliesslich „das aus Milch oder Rahm oder beiden mit bezw. ohne Zusatz von Farbstoffen oder Salz oder einem anderen Conservirungsmittel hergestellte Product“ verstanden werden, wogegen „alle durch Mischung oder auf andere Weise in Nachahmung von Butter gewonnene Producte“ als „Margarine“ gelten sollen.

Der milchwirtschaftliche Verein für Deutschland hat in seiner Generalversammlung vom 15. October 1887 (Berlin) (Milchz. **16**, 822) auf Antrag von Wollny beschlossen, die Versuchsstationen aufzufordern, gemeinschaftlich die Methode des letzteren (s. weiter unten) weiter auszubilden und so gestalten zu helfen, dass sie als Controle im Hinblick auf das deutsche Margarinegesetz angewandt werden kann. (S. auch Milchz. **17**, 141 u. 165.)

Im weiteren Verlauf seiner Arbeiten über die Zusammensetzung verschiedener Buttersorten hat E. Duclaux[1]) (C. r. **104**, 1727) den Gehalt von 20 Butterproben an Buttersäure und Capronsäure ermittelt.

P. Vieth (Milchz. **17**, 128) hat im Jahre 1887 im Aylesbury Dairy Comp.-Laboratorium 13 Proben von Butter und Butterfett untersucht:

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 394.

Fett	82·57—88·34 Proc.,	im Mittel	85·14 Proc.
Wasser	9·54—14·39 „	„ „	12·93 „
Proteine etc. . .	0·44— 1·26 „	„ „	0·90 „
Asche	0·09— 3·15 „	„ „	0·03 „
Unlösl. Fettsäuren	87·40—88·86 „	„ „	88·08 „

Bemerkenswert ist, dass zwei Proben von ein Jahr altem Butterfett, das durch Licht und Luft gebleicht war, einen Rückgang im Gehalt an unlöslichen Fettsäuren von 88·83 auf 85·97 Proc. bezw. 87·61 auf 84·41 Proc. zeigten.

Die Zusammensetzung einer Büffelbutter wurde von F. Strohmer[1]) (Z. Nahrungsm. Hyg. **2**, 17), wie folgt, gefunden: Wasser 17·67 Proc., Fett 80·98 Proc., Casein und Milchzucker 1·19 Proc., Asche 0·16 Proc. 100 g Butter zeigten 23·43° Burstyn (Gehalt an freier Säure); der Schmelzpunkt lag bei 31·3°, der Erstarrungspunkt bei 19·8° und derjenige der Fettsäuren bei 37·9°. Die Meissl'sche Zahl betrug 30·4, die Köttstorfer'sche 222·4. Die Butter hatte Moschusgeschmack.

Eugen Collin (J. Pharm. Chim. [5] **16,** 149) macht auf das Vorkommen charakteristischer Gebilde im Talg, Hammelfett, Kunstbutter etc. aufmerksam, welche in der Butter fehlen und daher bei der mikroskopischen Untersuchung erkennen lassen, ob man eine Verfälschung der Butter vor sich hat.

Zur Bestimmung der scheinbaren Dichte des Butterfettes construirte G. Ambühl (Chem. Z. **12,** 392) einen Apparat, der im Princip dem Soxhlet'schen für die araeometrische Milchfettbestimmung gleicht.

Benecke (Milchz. **16,** 359) hält die Grundlage der Butterprüfung durch das Margarimeter (Spec. Gew. bei 100°) nicht für richtig, die Methode aber selbst nicht für ganz wertlos. Das Resultat ist nur dann verwertbar, wenn das Margarimeter ein geringeres spec. Gew. zeigt, als Naturbutter zeigen soll.

Die Methode von Bruce Warren (Chem. N. **56,** 43, 222 und 262) soll gestatten, alle Bestandteile einer Butter in derselben Probe zu bestimmen und zugleich etwa vorhandene Pflanzenöle nachzuweisen. Letzterer Nachweis beruht darauf, dass vegetabilische Fette durch Zufügen von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff so angegriffen werden, dass sie nach Verjagung dieser Lösung sich nicht mehr in Schwefelkohlenstoff lösen.

W. Fleischmann (Milchz. **16,** 731) beleuchtet die quantitative Sicherheit, welche die Hehner'sche Methode der Butteruntersuchung zu gewähren vermag. Durch Berechnung weist derselbe nach, dass in Fettgemischen nach diesem Verfahren relativ kleine Mengen von Butterfett viel sicherer nachgewiesen werden können, als kleinere Mengen anderer Fette. Fl. hat Formeln ausgerechnet, mittelst deren in Fetten der Butter- bezw. Oleomargaringehalt ermittelt werden kann. Eine Fettprobe, welche als Butterfett bezw. Oleomargarin bezeichnet ist, kann nach dem Hehner'schen Verfahren erst dann als Fettgemisch betrachtet werden, wenn die aufgestellten Formeln mehr als 26·8 Proc. von Oleomargarin bezw. mehr als 5·5 Proc. Butterfett ergeben.

[1]) Cfr. Fleischmann, Techn.-chem. Jahrb. **9.** 387.

H. B. Cornwall & Shippen Wallace (Z. anal. Ch. **26**, 317) haben die Methode von Reichert geprüft, um die von demselben u. A. (Munier[1]) angegebene Grenzzahl zu controliren bezw. eine Normalzahl festzustellen. 80 Proben der Butter (aus Milch einer Kuh) lieferten im Mittel 13·68 cbcm $^1/_{10}$ Norm. Lauge für 2·5 g Fett. Die Verff. können sich nicht zur Annahme der Schlussfolgerungen, welche Munier (l. c.) aufgestellt hat, entschliessen, empfehlen aber das Reichert'sche Verfahren sehr. — A. H. Allen (Analyst **12**, 11) Bemerkungen über Reichert's Destillationsverfahren.

O. Schweissinger (Pharm. Centr. 1887, 244) hat über die Abnahme der flüchtigen Fettsäuren und die Zunahme der Rancidität der Butter Versuche angestellt, welche die früher[2]) mitgeteilten Virchow'schen Befunde bestätigen. — Derselbe (ibid. 322) zeigt an den Analysen, welche von verschiedenen Chemikern mit Margarinebutter, hergestellt von Mitgliedern der vereinigten Kunstbutter-Fabrikanten, ausgeführt worden waren, dass durch die Reichert-Meissl'sche Methode kleine Mengen von Naturbutter in Kunstbutter[3]) nicht mehr nachgewiesen werden können. Die Methode ist erst bei einem Zusatz von etwa 10 Proc. Butter zur Margarine zuverlässig. Eine Erklärung für die grossen Differenzen, die bei Margarine-Untersuchungen erhalten wurden, glaubt Verf. in einer Fehlerquelle gefunden zu haben, welche vom Alkohol herrühren kann. Vgl. auch hierzu Jahresb. a. d. öffentl. Laborat. von Otto Schweissinger. (Pharm. Centr. 1888 43. 44.)

Nach R. Wollny (Milchz. **16**, 32—35) hat die Reichert-Meissl'sche Methode folgende Fehlerquellen: durch absorbirte Kohlensäure während der Verseifung, durch Aetherbildung bei der Verseifung und Destillation, durch Cohaerenz der Fettsäuren bei der Destillation und durch Verschiedenheit in Form und Grösse der Destillationsgefässe und der Zeitdauer der Destillation. Wollny hat deshalb das Verfahren so modificirt, dass die genannten Fehlerquellen vermieden werden. 5 g Butterfett werden in einem Kolben von 300 cbcm Inhalt mit 2 cbcm 50 proc. Natronlauge (unter Kohlensäureabschluss aufbewahrt) und 10 cbcm 96 Vol proc. Alkohol am Rückflusskühler verseift; der Alkohol wird aus geschlossenem Kolben abdestillirt, die Seife unter Kohlensäureabschluss in 100 cbcm Wasser gelöst und mit 40 cbcm Schwefelsäure (25 cbcm engl. Schwefelsäure auf 1 l Wasser) zersetzt. Das Destillat der freien Fettsäuren titrirt man mit Barytlösung und Phenolphtaleinlösung als Indicator.

F. Goldmann (Chem. Z. **12**, 183. 216. 283. 317) kommt zu dem merkwürdigen Schluss, dass eine einmalige Destillation nicht den wahren Gehalt an flüchtigen Fettsäuren angebe. (Dem Verf. scheint es unbekannt zu sein, dass dies weder von Reichert, noch Meissl noch Wollny beabsichtigt wurde!) Goldmann destillirt die flüchtigen Fettsäuren im Wasserdampfstrome ab und titrirt wie Wollny mit Barytlauge.

---

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 5, 415. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 396. — [3]) Cfr. Kunstbuttergesetz, Techn.-chem. Jahrb. 9, 397.

Um die Fehler, welche Wollny bei der Meissl'schen Methode der Butteruntersuchung beschrieben hat, zu vermeiden, soll man nach Mansfeld (Milchz. **17**, 281) 5 g geschmolzenes und filtrirtes Butterfett in einen Kolben von bekannten Dimensionen einwägen, mit der Vorsicht, dass kein Tropfen an den Halswandungen hängen bleibt. In das noch geschmolzene oder wieder erwärmte Fett lässt man 2 cbcm einer Kalilauge von 100 g Aetzkali in 100 cbcm Wasser einfliessen. Den verschlossenen Kolben, durch dessen Kork ein Natronkalkrohr oder ein Rohr mit kapillarer Spitze hindurchführt, stellt man in einen auf 80—100° geheizten Trockenschrank und lässt ihn daselbst 2 Stunden lang. Nach dieser Zeit ist die Verseifung vor sich gegangen. Man fügt jetzt 100 cbcm Wasser hinzu, legt den Kolben kurze Zeit in ein Wasserbad, bis die Seife gelöst ist, und zersetzt die letztere mit 40 cbcm Schwefelsäure (25 cbcm concentrirt H^2SO^4 in 1 l Wasser). Darauf wird, wie Wollny angegeben, destillirt. 100 cbcm des Destillates, welches filtrirt wird, wird mit Zehntelnormal-Barytlauge titrirt. Buttersorten des Wiener Handels erforderten nach dieser Methode zwischen 25—30 cbcm BaHO-Lsg., Proben, die bis 25·5 cbcm Barytlösung gebrauchen, kann man als echt, solche von 25·5—24·5 cbcm als verdächtig und unter 24·5 cbcm als unbedingt verfälscht ansehen. Margarine „Moll" und „Apollo" erforderten 0·66, resp. 0·59 cbcm Barytlauge. Es erscheint unmöglich, bei den Schwankungen, welche in der Natur der verschiedenen Buttersorten liegen, anzugeben, ob eine Margarine mit 4 oder 5 Proc. Butterfett gemischt ist.

W. F. Lowe (Journ. Soc. Chem. Ind. **7**, 185) verseift und titrirt wie üblich bei dem Köttstorfer'schen Verfahren, säuert dann in demselben Gefässe an und destillirt die flüchtigen Fettsäuren ab. Eventuell können auch die nicht flüchtigen Säuren noch durch Titriren im Destillationsrückstande ermittelt werden.

M. P. Bockairy (Bull. soc. ch. **49**, 247) teilt seine im Municipal-Laboratorium zu Paris ausgearbeiteten Methoden mit. 1. Die eine beruht darauf, dass eine Lösung von 10 cbcm Butter in 20 cbcm krystallisirbarem Benzol bei 18° eine grössere Menge Alkohol von 96·7° verträgt, ehe ein ölförmiger Niederschlag auftritt, als andere an Olein reiche Fett. Aus den Beobachtungen schliesst er, dass jede Butter, welche sofort bei 18° auf Zusatz von weniger als 35 cbcm Alkohol einen Niederschlag giebt, dessen Menge bei 12° C. mehr als 10 cbcm beträgt, als verdächtig gelten muss. 2. Später (ibid. 331) hat Verf. das Verfahren dahin abgeändert, dass er 15 cbcm reines Toluol und 15 cbcm geschmolzene und filtrirte Butter mit 40 cbcm Alkohol von 96·7° mischt. Bei 18° bleibt das Toluol auf dem Boden des Gefässes; erwärmt man auf 50° und schüttelt, so vermischen sich die Schichten ohne Trübung nur dann, wenn das zu untersuchende Fett aus Butter oder Butter mit einem Zusatz von anderem Fette bestand. Bei Abkühlung auf 40° bleibt die Mischung, reines Butterfett, klar oder ist nur wenig getrübt.

R. Wollny (Milchz. **16**, 658) bespricht den Drouot'schen (Ind. laitière 1887. No. 28) Apparat zur Bestimmung und Erkennung des Margarins in der

Butter, der die Beobachtung des Aussehens und des Verhaltens der Butter und anderer Fette während und nach dem Schmelzen gestattet.

F. Sestini (Atti Soc. Toscana Sc. Natur. **5**, 218; Chem. CBl. 1887 734) hat bei Prüfung des Mayer'schen Verfahrens [1]) wenig befriedigende Resultate erhalten.

Um Kunstbutter zu kennzeichnen, hat Fr. Sohxlet (Milchz. **16**, 340) vorgeschlagen, dieselbe pro 100 kg mit 1 g Phenolphtalein zu versetzen. Die Fabrikanten sollten zu diesem Zusatz gesetzlich verpflichtet werden. Auf diese Weise würde es Jedem möglich sein, durch eine einfache Probe (mittelst Alkali-Rotfärbung) zu entscheiden, ob Kunstbutter oder natürliche Butter vorliege. — R. Wollny, Ueber die Kunstbutterfrage, Leipzig 1887. Matthes.) — Statistisches über die Kunstbutterfabrikation in den Vereinigten Staaten siehe Milchind. 1887. 126 381; Rep. an. Ch. **7**, 367; Milchz. **16**, No. 23. — Eine Dresdener Firma bringt als Ersatzmittel für Kochbutter ein Product in den Handel, welches Sebin genannt wird (Milchz. **16**, 903). Dasselbe soll aus reinem Rindertalg bereitet sein.

Das in Paris unter der Bezeichnung „Danks" in den Handel gelangende Buttersurrogat ist nach Eug. Collin (J. Pharm. Chim. [5] **16**, 149) identisch mit Margarine.

In der Pharm. Centr. 1888. 87. werden einige Vorschriften zur Bereitung von Butterfarben mitgeteilt. — Th. Weyl (Ber. **20**, 2835) warnt vor der Verwendung des Dinitrokresols (Safransurrogat) als Butterfärbemittel, da dasselbe sehr giftig sei; Martiusgelb und „Buttergelb" (aus diazotirtem Anilin und Dimethylanilin hergestellt) ist ungiftig.

Martin's Verfahren (Chem. Z. [Rep.] **11**, 132) zur Bestimmung von Farbstoffen in der Butter ist nicht zuverlässig, wie J. H. Stebbins (Journ. Amer. Soc. **9**, 41; Chem. CBl. 1887. 1416) angiebt. Letzterer fällt den Farbstoff mit Hilfe von weissem Bolus aus, entfettet den Niederschlag mit Benzol und extrahirt den Farbstoff mit 94proc. Alkohol. Dieser nimmt Curcumin event. Annato auf; im Benzol befindet sich etwa vorhanden gewesenes Carotin. Das Martin'sche Verfahren ist eine Modification des Moore'schen [2]) oder hat wenigstens grosse Aehnlichkeit damit.

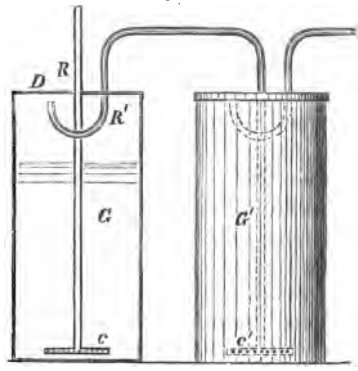
A. R. Leeds (Analyst **12**, 150) bewirkt die Abscheidung von Farbstoffen aus Butter, Kunstbutter und sog. Butterfarben durch Auflösen in Petroleumäther, Schütteln der Lösung mit Wasser behufs Auswaschens und Stehenlassen bei niederer Temperatur, wobei viel Stearin auskrystallisirt. Die klare Lösung wird mit 50 cbcm $^1/_{10}$ Normalkalilösung geschüttelt, wobei die Farbstoffe dem Petroleumäther entzogen werden. Aus der wässerigen Farblösung fällt man den Farbstoff mit verdünnter Salzsäure, filtrirt durch ein tarirtes Filter. Eine Tabelle enthält die Zusammenstellung der Reactionen, die mit den isolirten Farbstoffen angestellt werden können.

G. Billitz (Milchz. **16**, 810) brandmarkt eine amerikanische Butterungs-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 354. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 397.

methode, nach der aus Milch, billiger Kuhbutter und Alaun in billigster Weise 6—12 mal so viel Butter erzeugt werden kann, als nach den gebräuchlichen Verfahren. Eine solche Butter enthielt 35·32 Proc. Wasser, 62·00 Proc. Fett, 2·00 Casein, 0·2 Proc. Asche und 0·48 Proc. Milchzucker.

Fig. 239.



Um mit Hilfe eines einzigen Luftdruckapparates in mehreren Gefässen gleichzeitig buttern zu können, hat W. von Döhn in Berlin (D. P. 42804) folgende Einrichtung angegeben. Die Gefässe *G* sind $^2/_3$ mit Sahne gefüllt und durch die Deckel *D* luftdicht geschlossen. Durch das Rohr *R* wird comprimirte Luft mittelst des durchlochten Cylinders *C* in das erste Gefäss *G* geleitet und hier durch das Rohr R^1 in ein zweites G^1 u. s. w. übergeführt.

Das unter der Bezeichnung „Omnium“ in den Handel gelangende Butterconservirungsmittel stellt eine Lösung von Metaphosphorsäure in Wasser vor (Milchz. **16,** 716). — Eine Lösung von 2 Tln. Milchsäure und 0·002 Tln. Salicylsäure in 98 Tln. Wasser soll nach Pierre Grosfils (Milchz. **16,** 873) eine unbegrenzte Conservirung der Butter bewirken, wenn man letztere in die Lösung hineinbringt. Vor dem Gebrauche wäscht man die Butter mit etwa sodahaltigem Wasser aus.

L. Lassen (Milchz. **16,** 961) Ueber bittere Butter; ausserdem ebenda **16,** 844. —

Käse. Jacopo Ravá, Die Säure der Milch in Rücksicht auf die Käsefabrikation. Verf. fasst die Ergebnisse seiner Forschungen zu folgenden Sätzen zusammen: 1. Die normale frisch gemolkene Milch enthält einen gewissen Grad von Milchsäure, welcher auf + 1·5 pro Mille geschätzt wird; 2. Die normale Milch gerinnt beim Sieden von selbst, wenn dieselbe einen gewissen Grad von Säure und zwar 2·5—3 pro Mille besitzt; 3. Die bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrte Milch gerinnt von selbst, wenn dieselbe einen gewissen Grad, zwischen 6 und 7 pro Mille an Milchsäure enthält; 4. Das Verfahren Soxhlet-Henkel[1]) ist wegen seiner Leichtigkeit und wegen der Schnelligkeit der Bestimmung der Milchsäure den übrigen complicirten Methoden vorzuziehen. In der Hand eines Chemikers kann die Methode der Saturation einer gewissen Quantität Milch mit einem titrirten Alkali und der Gebrauch eines empfindlichen Lakmuspapiers in dem Momente der Saturation von grossem Nutzen sein; 5. Eine gewisse Quantität der Milchsäure ist bei der Verkäsung der Milch nützlich, weil sie alle Operationen der Käsefabrikation erleichtert.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9,** 391.

Welche Dosis von Milchsäure dabei vorhanden sein muss, lässt sich a priori nicht bestimmen; aus den bisherigen Versuchen ergiebt sich, dass die Milch vor ihrer Erwärmung nicht mehr als 2·24 pro Mille an Milchsäure enthalten darf; 6. Da die Säuerung der Milch auch durch andere Ursachen hervorgebracht werden kann, als durch Milchsäure, so ist die Berechnung der letzteren überflüssig und es genügt die Bestimmung der zur Saturation mit Säure erforderlichen Cubikcentimeter von Soda; 7. Da die Sättigungsdifferenz zwischen der in der frisch gemolkenen und der gewöhnlichen abgerahmten Milch zwischen 1—2 cbcm der normalen Sodalösung liegt, so ist es nach der Methode Soxhlet-Henkel rationell, eine schwache (etwa $^1/_{10}$ normale) Sodalösung hinzuzufügen, um die kleinen Schwankungen der Milchsäure controliren zu können; 8. Aus den Erfahrungen verschiedener Autoren, namentlich Musso's, ergiebt es sich, dass die Menge der zur Gewinnung des Caseïns erforderlichen Milchsäure je nach der Temperatur verschieden ist. Aus diesem Grunde wird zu der Milch eine grössere oder kleinere Dosis von Lab diesem Wärmeverhältnisse entsprechend hinzugefügt; 9. Bei einer Temperatur von 10—12° schreitet die Gärung der Milch langsam vor; wenn dieselbe jedoch einen gewissen Grad der Säuerung überschritten hat, so nimmt sie mit einer verhältnismässig grösseren Schnelligkeit zu. Der Punkt, in welchem diese Fermentation der Milch in die grösste Thätigkeit tritt, correspondirt mit dem Moment, in welchem dieselbe bei der Erwärmung zu gerinnen beginnt; 10. Die Gärung der Milch erfolgt unter denselben Bedingungen ebenso schnell bei der Vollmilch als bei der entrahmten Milch, gleichviel, ob letztere nach dem gewöhnlichen Verfahren oder mittelst der Centrifuge gewonnen ist; 11. Die bei einer Temperatur von 10—12° C. aufbewahrte normale Milch kann 3—4 Tage stehen bleiben, bevor man die Wirkungen der Milchsäure in derselben bemerkt, daraus ergiebt sich der Nutzen der Abkühlung der Milch, welche behufs der Verbutterung aufbewahrt werden soll, sowie der Magermilch, welche zur Verkäsung bestimmt ist. (Lodi, Februar 1887; Milchz. **16,** 422). F. Schaffer hat in Gemeinschaft mit St. Bodzynski (Chem. Z. **11,** Rep. 233) über das Casein und die Wirkung des Labfermentes in der Kuhmilch Versuche angestellt.

v. Klenze (Milchz. **16,** 413. 433), Versuche über die Anwendung verschiedener Labsorten in der Emmenthaler Käsefabrikation (Algäuer Emmenthaler). Die Versuche sind vorzüglich mit Käselab (dem gewöhnlichen Labmagenauszug) und mit dem Dr. Blumenthal'schen Naturlab (Labpulver[1]) ausgeführt worden. Letzteres erzeugt schönen Stich und trocknen Teig, und ist die Ansicht, dass Labpulver falschen Stich und offenen Käse erzeuge, eine irrige. Derselbe (Milchz. **17,** 28) veröffentlicht eine von M. Blumenthal stammende Prüfungsmethode für Lab, nach der 100 cbcm der auf 28° R. erwärmten Milch mit 1 cbcm einer filtrirten Lablösung (1 g Labpulver in

[2]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 369.

100 cbcm Wasser) versetzt werden, wobei bestimmte Vorsichtsmassregeln zu beobachten sind. Man notirt die Zeit, nach welcher die Gerinnung — diese geschieht blitzartig — eintritt.

Die Labconserve, Patent Erickson[1]), wird in Tafeln gepresst, die in 20 Rauten geteilt sind, in den Handel gebracht. Jede Raute bringt 20 l Milch bei 35° in 40 Minuten zur Gerinnung (Molkereiz. **1**, 279.) — v. Klenze (Milchz. **16**, 949). Gegenwärtiger Stand der Labfrage.

F. Beneke (Milchz. **16**, 591) beleuchtet die Rolle, welche die pilzlichen Organismen bei dem Reifungsprocess des Emmenthaler Käses spielen.

Brown (Viertelj. Schr. Fortschr. Nahrungsm. **2**, 368) veröffentlicht die Zusammensetzung von 79 nach dem Verfahren des nordamerikanischen Grossbetriebes hergestellten Käsen:

	57 Käse mit Statsbrand[2])				22 Käse ohne Statsbrand.			
Wasser	minim. 4·42 Proc.	maxim. 40·04	Mittel 25·98		Mittel 23·84 Proc.			
Fett	„ 28·59 „	„ 52·63	„ 31·55		„ 35·38 „			
Käsestoff . . .	„ 27·67 „	„ 55·27	„ 38·12		„ 37·74 „			
Asche	„ 2·41 „	„ 7·16	„ 4·38		„ 4·52 „			
Fett in Trockenmasse	„ 28·10 „	„ 55·00	„ 42·59		„ 44·66 „			

Unlösliche Fettsäuren wurden im Fett von 10 darauf untersuchten Käsen gefunden 85·90 bis 89·30 Proc., lösliche Fettsäuren 4·8 bis 6·37 Proc.

Asche von Quarg aus freiwillig geronnener Milch enthielt:

Kali	14·34 Proc.	Phosphorsäure	57·14 Proc
Natron	6·76 „	Schwefelsäure	0·10 „
CaO	19·07 „	Kieselsäure	0·15 „
MgO	2·44 „		

Eine Probe Cheddarkäse, welche P. Vieth untersuchte (Analyst. 1888, 46) ergab: 38·31 Proc. Wasser, 29·13 Proc. Fett, 29·47 Proc. Caseïn, 3·09 Proc. Asche mit 0·37 Proc. Chlor. Das Fett des Käses enthielt 92·76 Proc. unlösliche Fettsäuren und erforderte nach Reichert destillirt 0·9 cbcm $^1/_{10}$ N. Alkalilösung zum Neutralisiren. Darnach war der Käse als Kunstproduct anzusehen.

M. v. Galtier (C. r. **104**, 1333) erörtert die Ansteckungsgefahren durch Käse, welcher aus der Milch tuberculöser Rinder bereitet wird.

Newton u. Wallace (Med. CBl. **25**, 185) berichten über einen Fall von Milchvergiftung; aus der Milch konnte das Tyrotoxin (Käsegift von Vaughan[3]) isolirt werden.

Ueber schwarzen Käse: Marpmann (CBl. allg. Ges. **5**, 422). Beschreibung der Pilzform, welche die Erscheinung hervorruft.

3. Fleischwaaren, Peptone.

O. Atwater (Am. Chem. J. **9**, 421; Chem. CBl. 1888, 262) untersuchte 52 Arten von amerikanischen Fischen. Die Zusammensetzung zeigt grosse Abweichungen, z. B.:

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 399. — [2]) Molkerei Z. **1**, 50. — [3]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 357; **9**, 401.

	Wasser	Trocken-substanz	Eiweiss	Fett	Asche
Makrele	78·4	26·6	18·3	7·1	1·3
Schellfisch	81·7	18·3	16·8	0·25	1·2
Stockfisch	82·6	17·4	15·8	0·4	1·2
Scholle	75·4	24·6	18·4	5·2	1·1
Lachs	63·6	36·4	21·6	13·4	1·4
Erschöpfter Lachs, Weibchen	78·2	21·8	17·8	2·8	1·2

Derselbe (Z. Biolog. **24,** 16) stellte ferner Versuche über die Verdaulichkeit von Fischfleisch (Schellfisch) im Vergleich zu Rindfleisch an und fand, dass die Bestandteile des ersteren im Darm ebenso gut ausgenutzt werden, wie diejenigen des Rindfleisches. Nur die Resorption des Fettes stellt sich beim Rindfleisch etwas günstiger. Fischfleisch stellt in Verbindung mit stickstoffarmen Nahrungsmitteln eine wichtige Nahrung für das Volk dar.

Ed. Heckel (C. r. **106,** 220) wendet zur Verhinderung der Rötung des Kabeljaus, welche durch einen Mikroorganismus *Clathrocystis roseo-persina* hervorgebracht wird, eine Lösung von Natriumsulfobenzoat (32:1000) an.

P. Saotschenko (Petersburg 1887; Centrbl. f. Bacteriol. **3,** 411) hat einen Atlas von giftigen Fischen herausgegeben, beschreibt die giftigen Producte derselben sowie die geeigneten Gegenmittel.

Schäfer (Pharm. Ztg. **33,** 52) fand in einer Wurst, nach deren Genuss Massenerkrankungen eingetreten waren, eine Substanz, die Alkaloidreactionen gab — O. Bollinger (Rundsch. Tiermed. 1887, 150, 189): Ueber Fleischvergiftung, intestinale Sepsis und Abdominaltyphus. — Brieger (Z. Fleischbesch. **2,** 109) isolirte aus einer giftigen Leberwurst einen basischen Körper. — Schmidt-Mülheim (Z. Fleischbesch. **2,** 29, 41, 53): Ueber schädliche Mikroorganismen auf ursprünglich gesundem Fleisch und deren Bedeutung für die Organisation der Fleischbeschau. — F. Peuch (Ind. Bl. **24,** 334): Ueber die Wirkung des Einsalzens auf die Giftigkeit des milzbrandkranken Fleisches. — Ueber Massenerkrankungen nach Fleischgenuss siehe Fleischbesch. **3,** 34. — Bertin (France Med. **8,** 91; Gesundh. **12,** 158) stellt die Beobachtungen verschiedener Aerzte über Vergiftungen nach dem Genuss von Fischroggen zusammen.

Schmidt-Mülheim (Z. Fleischbesch. **2,** 66) äussert sich über die Zulässigkeit des Mehlzusatzes zur Wurst.

H. Trillich (Ber. 6. Vers. bayer. Chem. 1887, 95) giebt Bestimmungsmethoden für Stärkemehl in Wurstwaaren an und ist der Meinung, dass der Mehlzusatz die wasserbindende Kraft nur unbedeutend beeinflusst. 45 Proc. der untersuchten Würste enthalten über 70 Proc. Wasser.

M. A. Lambert (D. Chem. Z. **2,** 93; La France Med.) berichtet über die Färbung von Wurst mit einer ammoniakalischen Cochenillelösung, welche in Lyon bei solchen Fabrikaten ausgeführt wird, zu deren Herstellung bereits in Zersetzung übergegangenes Fleisch angewandt wird. — Schweissinger (Pharm. Cent. **27,** 441) giebt an, dass er einer gefärbten Wurst weder mit

Alkohol noch mit Amylalkohol den Farbstoff entziehen konnte; unter dem Mikroskop war die Färbung jedoch wahrnehmbar.

Kaemerer (6. Vers. bayer. Chem.; Pharm. Centr. **28**, 630) hält für eine der besten Methoden der Fleischconservirung die durch die Kälte.

Ueber die Verdaulichkeit und die stickstoffhaltigen Bestandteile von Corned Beef hat Smetzki (Ind. Bl. **24**, 279; Inaug. Diss.) eingehende Versuche angestellt.

	Russisches Corned Beef						Hamburger Corned Beef	Amerik. Corned Beef	Cronstädter Salzfleisch
	3 Monate alt	12 Monate alt roh	12 Monate alt gekocht	14 Monate alt	2 Jahre alt I	2 Jahre alt II			
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Wasser .	67·54	58·56	46·92	54·53	55·18	54·68	53·99	49·11	53·50
Stickstoff	16·65	16·61	37·20	21·45	20·21	18·76	21·56	25·52	18·27
Fett . . .	2·72	—	—	5·07	6·02	4·06	5·37	0·18	10·47
Salze . . .	12·84	18·69	6·31	18·47	18·00	18·46	18·84	21·07	17·75

Etwa 4·4 Proc. der stickstoffhaltigen Körper wurden nicht assimilirt.

R. Thal (Pharm. Z. Russ. **26**, 706) hat 14 Fleisch- und Gemüseconserven auf ihren Gehalt an Wasser, Fett, Stärke, Stickstoff, Cellulose und Asche untersucht. Der Proc.-Gehalt der Trockensubstanz an Stickstoff, Fett und Cellulose geht aus der folgenden Tabelle hervor:

	N-Proc.	Fett-Proc.	Cellulose-Proc.
Schweinefleisch mit Erbsen	24·83	70·11	9·56
Schweinefleisch mit Bouillon	29·58	67·72	
Schweinefleisch mit Kohl und Grütze	10·96	87·07	15·76
Rindfleisch:			
mit Erbsen	41·84	53·18	9·76
„ Kohl und Grütze	61·01	35·57	9·23
Goulasch	42·12	48·32	20·51
„ viel Gewürz	46·25	48·16	21·80
„ Perlgraupe (Suppe)	76·32	21·26	3·52
in conc. Bouillon	79·16	16·05	
in Bouillon	71·64	20·01	
Hammelfleisch mit Reis	36·51	61·41	0·21
„ „ „ Bohnen	46·57	47·73	5·44
Kalbfleisch mit Reis	40·31	57·55	1·55
Schweinespeck mit Linsen	16·24	81·35	9·38

Schweissinger (Pharm. Centr. 1888, 61) fand in Armee-Conserven:

	Linsen mit Fleisch:	Roggen mit Fleisch:
Eiweiss	33·25 Proc.	18·37 Proc.
Fett	1·74 „	1·94 „
Kohlehydrate	42·81 „	57·29 „
Salze	14·90 „	14·50 „

Poincaré (Rev. hyg. **10**, 107) hat Untersuchungen über die giftige Wirkung frischer und zersetzter Fleisch- und Gemüse-Conserven angestellt, ist aber zu definitiven Resultaten dabei nicht gelangt.

Die Palm'sche Fleischconserve (Gesundh. **12**, 38) enthält neben der Muskelfasersubstanz noch sämtliche Extractivstoffe des Fleisches und stellt eine braune, leicht zerreibliche Masse von angenehmem Geruch und dem

Geschmack gebratenen Rindfleisches vor. 5 Pfund mageres Fleisch geben 1 Pfund trockenes Präparat.

Bisvigium (D. Amer. Apoth. Z. 8, 118) (von Biscuit, viande und légume) ist ein Gemenge von Schiffszwieback, Fleisch und Gemüse.

A. Gawalowski (Z. Nahrungsm. Hyg. 1, 47) fand in der Erbswurst den Gehalt an:

Wasser	zu 11·9 Proc.	Sonstige, wasserlösliche Kohlehydrate	zu 4·703 Proc.
Asche	„ 12·91 „	Ungelöstes Stärkemehl	„ 31·86 „
„ wasserunlöslich	„ 0·56 „	Holzfaser etc.	Spuren
„ wasserlöslich	„ 12·35 „	Wasserlösliche Proteine	„ 0·975 Proc.
„ darin Kochsalz	„ 11·70 „	Wasserunlösliche Proteine	„ 16·175 „
Rohrzucker	„ 4·40 „		
Glykose	Spuren		

Die Bisquits von Desloges in Rouen (D. P, 42461) sollen hauptsächlich zur Herstellung von Fleischbrühe dienen, indem man dieselben lediglich in heissem Wasser aufzulösen hat. Sie enthalten Fleisch, Gemüse, Hülsenfrüchte, Gewürze und dergleichen und werden in der Weise hergestellt, dass man diese Bestandteile in einem Dampfkochtopfe unter Condensation der flüchtigen riechenden Stoffe gar kocht, auf einem Kollergange zu Brei zermahlt, diesen Brei mit gegohrenem Mehlteig vermischt, zu Kuchen geformt in einem Backofen backt und in einem Trockenofen vollständig austrocknet. Der Dampfkochtopf nimmt das Fleisch und Gemüse in einem Siebkorbe auf, besitzt einen Deckel mit doppeltem Wasserverschluss und ist mit einem Kühlfass zur Condensation der beim Kochen entweichenden Dämpfe verbunden, welche in den Topf zurückgeleitet werden.

Merry-Delabost (Rev. hyg. 9, 280) hat im Gefängnisse zu Rouen Versuche angestellt mit einem Fleischbisquit, welches aus magerem Fleisch, Gemüse und Gewürzen besteht.

Auf Virchow's Anregung hat Liebreich (D. Med. Wochenschr. 13, 756) die conservirende Wirkung der Borsäure studirt, da dieselbe eine besondere Wichtigkeit bezüglich der Conservirung der Seefische besitzt, wodurch letztere weiteren Kreisen zugänglich gemacht werden können. Die Seefische werden mit einer so dünnen Lösung von Borsäure behandelt, dass dieselbe allein die Fische nicht conserviren würde; daher wendet man noch einen Druck von 6 at. an. Nach einer Analyse von Stein bleiben in 2 kg Fischfleisch ca. 2 g Borsäure zurück; es würden, abzüglich der ins Wasser übergegangenen Borsäure, bei Genuss von 500 g Fischfleisch höchstens 0·5 g Borsäure aufgenommen werden. Die Quantität des durch die Borsäureaufnahme nicht resorbirten Eiweisses ist gering gegenüber dem resorbirten. Es ist zu hoffen, dass die norwegische Borsäureconservirung eine weite Verbreitung finde.

E. Schumacher-Kopp (Chem. Z. 11, 1395) hat die neuen Maggipräparate I. consistente Pepton-Nahrung (Nährstoffverhältniss 1 : 1; reines Fleischpepton mit Kohlehydraten) und II. concentrirtes Krankenbouillon-Extract untersucht. Sie enthielten:

	I	II
Wasser	8·03 Proc.	37·40 Proc.
Stickstoffsubstanz . .	41·37 „	20·46 „
	(mit 31·11 Proc. Pepton)	(dabei 11·6 Proc. Pepton)
Gelöste Kohlehydrate .	37·80 Proc.	20·20 Proc.
Kochsalz	3·33 „	9·77 „
Nährsalze	2·87 „	2·03 „

Neun andere Maggipräparate ergaben Eiweisssubstanz 17·21 bis 28·60 Proc., Kohlehydrate 39·27 bis 67·33 Proc., Fett 1·51 bis 14·60 Proc., Nährsalze (darin Phosphorsäure) 1·43 (1·32) bis 3·60 (1·55) Proc., Wassergehalt 9·27 bis 12·87 Proc. und ein Nährstoffverhältnis der Eiweissstoffe zu den Kohlehydraten von 1 : 2 bis 4. — Nach K. B. Lehmann (Ind. Bl. **24**, 272) enthält Maggi's Suppennahrung in 1 kg 305 g Eiweiss- und Stickstoffsubstanzen. Von diesen 28·60 Proc. Eiweiss sind 25 Proc. resorbirbar. Ausser diesem Eiweissgehalte sind vorhanden:

		in Maggi's Leguminose:			
Fett	6·10 Proc.	Eiweiss	26·13 Proc.	Nährsalze . . .	3·80 Proc.
Kohlehydrate	53·28 „	Fett	6·01 „	darunter	
		Kohlehydrate	58·87 Proc.	Phosphorsäure	1·40 Proc.

Krukenberg (Z. Fleisch. **2**, 79) fand in 120 g einer von R. Stütz bereiteten Leube-Rosenthal'schen Fleischsolution 0·02 g Pepton, in einer anderen nur Spuren davon. Verf. giebt eine Vorschrift zur Herstellung eines besseren und billigeren Präparates.

Fabian (D. Chem. Z. **8**, 9) konnte aus Cibils Fleischextract kein Pepton isoliren; dasselbe enthielt 10·02 Proc. Wasser, 25·79 Proc. Salze und 64·19 Proc. org. Substanzen. In letzteren waren 1·22 Proc. Eiweiss vorhanden.

V. Gerlach (Rep. an. Ch. **7**, 617) kritisirt die Fleischpeptone des Handels in chemischer und physiologischer Hinsicht. Alle die sog. Peptone des Handels enthalten wirkliches Pepton gar nicht oder nur in sehr geringen, für die Ernährung nicht in Frage kommenden Mengen.

Die Concretionen, die in Kochs' Fleischpepton auftreten, sind nach A. Klinger und A. Bujard (Rep. an. Ch. **7**, 413) Ammoniummagnesiumphosphat.

Unter Bezugnahme auf die Abhandlung von J. König (Rev. internat. de Fals. denr. aliment. **1**, 12): Ueber die Untersuchung der Peptonpräparate des Handels, äussert sich H. W. Salomonson (ebenda **1**, 88) dahin, ehe man eine einheitliche internationale Untersuchungsmethode feststelle, solle man erst gemeinschaftlich eine Definition aufstellen, was unter den verschiedenen Peptonpräparaten zu verstehen und wie dieselben zu bezeichnen seien.

Trefusia[1]) enthält nach Gauthier (Arch. Pharm. [3] **26**, 216) 89·73 Proc. Serum, Paraglobulin, Globulin u. dgl., 2·47 Proc. Extractivstoffe, 6·29 Proc. Salze und 0·38 Proc. Eisenoxyd. Die Trefusia wird durch die Verdauungsfermente vollkommen in Pepton übergeführt.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 408.

Coleman's Liebigs Extract of Meat and Malt Wine ist nach Heinrich Trillich (Z. angew. Ch. 1888. 136) reiner Portwein mit einer geringen Menge Fleischextract. Malzextract wurde darin nicht aufgefunden.

Das neue von Heinr. Byk in den Handel gebrachte Pepsin übertrifft, wie O. Schweissinger (Pharm. Centr. 1887. 458) aus seinen Versuchen schliesst, alle Anforderungen, welche die Pharmakopöe an das Pepsin stellt. — F. Meyer (Pharm. Z. Russ. **27**, 81) untersuchte eine Reihe von Pepsinsorten des Handels, indem er bestimmte, welche Zeit 0·1 g einer jeden Sorte nötig hatte, um unter bestimmten Bedingungen 10 g Eiweiss zu peptonisiren. Als das beste Pepsin erwies sich das Pepsin von Jensen & Langenbeck-Pettersen, dann das Pepsin. rossic. pur., das Witte'sche, das Finzelberg'sche und die Merck'schen: pulv. granul., in lamellis, sowie das pulv. plane solubile. Die Präparate von Chapoteaut, sowie das Pepsinum c. amylo von Merck waren die minderwertigen. — Ueber die chemischen und physiologischen Eigenschaften des Pepsinogens und Pepsins von Langley & Edkins siehe J. of. Physiol. **7**, 371; Chem. CBl. 1887. 1297.

Ueber Pepsinprüfung von E. G. Eberhardt (D. Amer. Apoth. Z. **8**, 171.)

Jul. Müller (Pharm. Z. **32**, 355) untersuchte das „Ingluvin", das angeblich aus Hühnermagen dargestellte Pepsin; die Asche desselben (5 Proc.) bestand der Hauptsache nach aus Kochsalz, sein Wassergehalt betrug 7·83 Proc., und es enthielt ferner 10·2 Proc. Rohrzucker! Die Eiweiss verdauende Kraft des Mittels ist gleich Null (s. a. Apoth. Z. 1887. 251.)

Das unter dem Namen „Ochsenwein" (Vin de boeuf) (D. Weinz. 1887. 230) in Belgien vertriebene Geheimmittel, das den Fleischpeptonen Concurrenz machen soll, ist weiter nichts als Wein und Rindfleischsaft, denen geheim gehaltene Zusätze gemacht sind.

A. Brunn in Wiesbaden stellt Peptonpräparate mit Hilfe des bei der Teiggärung sich bildenden Fermentes dar (D. P. 40303). Fleisch, Milch, Eier werden mit sauerteighaltigem Teig vermischt und der Gärung überlassen; das gebildete Pepton wird mit Wasser ausgezogen. Oder die eiweisshaltigen Stoffe werden mit Hilfe von Fermentlösungen peptonisirt, welche durch Extraction eines mit Sauerteig vergorenen Teiges gewonnen werden. Eine solche Fermentlösung kann auch direct zur Gewinnung desjenigen Peptons dienen, welches aus dem Kleber des Mehles entstanden ist. Hierbei erhält man neben Pepton auch noch Maltose bezw. Maltosekörper infolge der Einwirkung des Sauerteigfermentes auf die Stärkemehlsubstanzen des in dem Teig enthaltenen Mehles. Die Maltose geht mit dem Pepton in den wässerigen Auszug des gegorenen Teiges über. Eine Trennung des Maltosekörpers vom Pepton ist wol möglich, dürfte jedoch in den seltensten Fällen gewünscht werden, da das erzeugte Product zur Herstellung von peptonhaltigen Maltosepräparaten (z. B. Malzextracten) Verwendung findet, man ja auch in dem ursprünglichen Muttermaterial Malz anwenden kann. (Zus.-P. 40744.)

Ueber die Darstellung von Pepton durch chemische Reaction A. Cler-

MONT (C. r. **105**, 1022). — Zur Kenntnis der Caseinpepteone[1]) I. THIERFELDER (Z. physiol. Ch. **10**, 577).

Fürst MOURAWOFF genannt TARCHANOFF in St. Petersburg hat ein Verfahren zur Herstellung von transparentem alkalischem Eiweiss in Form einer festen Gallerte angegeben. (D. P. 42462.) Rohe Hühnereier werden mehrere Tage mit einer 40—50° C. heissen 2—20 proc. Natron- oder Kalilauge behandelt und dann hart gekocht. Hierdurch soll das Eiweiss vollkommen gallertartig und so durchsichtig werden, dass das Eigelb deutlich hindurchscheint. Dieses tritt ebenfalls, wenn auch langsamer, ein, wenn man die Eier in einen Brei von Asche oder Soda und Aetzkalk legt. Die so erhaltenen alkalisirten Eiweisssorten (genannt „Tata-Eiweiss", vgl. PFLÜGER's Archiv **33**, 303) werden entweder durch Wasser ausgelaugt und getrocknet und liefern dann, weil sie in kochendem Wasser relativ leicht löslich sind, im Verein mit Wurzeln eine nahrhafte Bouillon oder Suppe, weswegen sie zur Verproviantirung von Kriegsheeren in Aussicht genommen werden, oder die Eiweisse werden in 40proc. Spiritus conservirt und beim Gebrauch in Wasser gekocht und in demselben liegen gelassen, wodurch sie sehr stark aufquellen, weshalb der Erfinder sie „Rieseneier" nennt. Setzt man beim Aufquellen dem Wasser Zucker, Cognac oder wohlriechende Substanzen zu, so imprägniren dieselben das Eiweiss. Die alkalisirten und hart gekochten Eier sollen sich, in Asche oder trockener Kleie kühl aufbewahrt, länger als ein Jahr halten und werden beim Gebrauch vom Eigelb getrennt und wie das in Spiritus conservirte Eiweiss behandelt.

W. FRESENIUS (Z. anal. Ch. 1888, 33) giebt eine Methode an, um die bei Verdaulichkeitsbestimmungen von Eiweissstoffen erhaltenen Flüssigkeiten rasch zu filtriren und darin den Stickstoffgehalt zu ermitteln.

Die Analyse von Prairiefleisch, welches zu Fischfutter angewandt wird, ergab nach E. REICHARDT (Z. angew. Ch. 1888, 88) Wasser 10·0 Proc., Proteinstoffen 56·0 Proc., Fett 12·6 Proc. und Asche 11·1 Proc. (darin 4·0 Proc. Phosphorsäure.)

4. Fette und Oele für Speisezwecke.

K. HAZURA (Monatsh. Ch. 1887, 260) empfiehlt zur Untersuchung der Fette und Oele die Oxydation der Fettsäuren mit Kaliumpermanganat in der alkalischen Lösung, wobei die ungesättigten Fettsäuren durch Addition von Hydroxylgruppen in gesättigte Oxyfettsäuren übergehen. Aus der Anzahl von aufgenommenen OH-Gruppen schliesst man auf den Kohlenstoffgehalt und die freien Valenzen der sie liefernden ungesättigten Fettsäuren.

E. DIETERICH (Pharm. Centr. 1887, 510) kritisirt die Beobachtungen SCHWEISSINGER's[1]) über die HÜBL'sche Jodadditions-Methode. Mit Ausnahme des Leinöles ist es möglich, die Vermischung zweier Oele, deren Jodzahlen nicht zu nahe beisammen liegen, mit genannter Methode zu

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 404.

erkennen. Für Olivenöl wird dieselbe ein sehr scharfes Kriterium besitzen. — Merkling (Dingl. **265**, 333) bestätigt die von Schweissinger[1]) u. Marzahn gemachten Beobachtungen und giebt nähere Anweisungen, um bei der Hübl'schen Methode die gerügten Fehler zu vermeiden. — R. Benedikt (Chem. Ind. 1887, 213) bestätigt die von Hübl gemachten Angaben im Grossen und Ganzen. Für trocknende Oele fand Benedikt etwas höhere Jodzahlen wie dieser.

Ueber die Einwirkung der Oele auf das polarisirte Licht von W. Bishop (J. Pharm. Chim. 1887, II. 300) und von Peter (Bull. soc. Ch. **48**, 483). Beide haben das Rotationsvermögen einer Anzahl Oele bestimmt. Letzterer ist u. a. der Meinung, dass das Drehungsvermögen für viele Oele, namentlich für Olivenöl zur Entdeckung fremder Oele als Zusätze dienen kann.

F. P. Bruce Warren (Chem. N. **55**, 134, 203) prüft die Oele mittels einer Lösung von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff oder Erdöl, wodurch einige Oele fest werden und ihre Trennung möglich wird.

Bezüglich des Nachweises von Baumwollensamenöl in Olivenöl hat die italienische Commission entschieden, dass mittelst des Verfahrens von Bechi brauchbare Resultate nur dann erhalten werden, wenn das Silbernitrat freie Salpetersäure enthält und die Oele vorher filtrirt worden waren. Man versetzt 10 cbcm des Oeles mit 10 cbcm des Reagenzes No. I (1 g Silbernitrat in 200 g Alkohol, 40 g Aether und 0·1 g Salpetersäure) und 1 cbcm einer Lösung von 15 g Colzaöl in 100 g Amylalkohol (Reagens II), schüttelt gut durch und erwärmt ca. $^1/_4$ Stunde auf 100°. Eine Bräunung lässt einen Zusatz bis 15 Proc. Baumwollsamenöl erkennen (Chem. Z. **11**, 1328; Chem. CBl. 1887, 1363). — P. Spica äussert sich (Gazz. chim. **17**, 304; Chem. CBl. 1887, 1409) über die Bechi'sche Methode der Oeluntersuchung.

G. Ambühl (Schweiz. W. Pharm. 1887; Pharm. Centr. 1887, 281) hat die „feinste Pflanzenbutter" von Wizemann in Stuttgart, welche als Buttersurrogat dienen soll, untersucht. Dieselbe besteht aus reinem Cocosfett, wie die gewonnenen Zahlen und physikalischen Eigenschaften darthaten.

Millard (Brit. Pharm. Conference; Cem. CBl. 1887, 1409) löst zur Untersuchung von Cacaobutter auf Reinheit 2 Tle. davon in 4 Tln. Aether und kühlt auf 0° ab. Es darf nach 3 Minuten keine Trübung entstehen und die Masse muss sich auf 15° erwärmt wieder klar lösen. Der Schmelzpunkt der untersuchten Proben lag zwischen 30·5 und 34·0°, das specifische Gewicht zwischen 0·8748 und 0·9752.

Um Sesamöl in Gemischen mit anderen Oelen zu erkennen, empfiehlt M. Merkling (J. Pharm. d'Alsac. Lorr.; Chem. Z. 11 (Rep.) 258) das Badouin'sche Reagens (5—10 g Rohrzucker und 1 cbcm Salzsäure von 1·18 spec. Gew.)

Die Sojabohne enthält nach Th. Morawski und J. Stingl (Chem. Z. **11**, 82) 18 Proc. Fett vom spec. Gew. 0·9270. Die Verseifungszahl ist 192·9, diejenige für die freien Fettsäuren 194·8, die Jodzahl ist 122·2, die

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **7**, 308; **9**, 404.

für die freien Fettsäuren 115·2. Unverseifbare Bestandteile sind 0·22 Proc. vorhanden, freie Fettsäuren (als Oelsäure) 2·28 Proc.; letztere haben den Schmelzpunkt 28° und den Erstarrungspunkt 25°. 100 Tle. Sojafett liefern 95·45 Proc. Fettsäuren nach der Hehner'schen Methode. Das Oel ist ein sog. halbtrocknendes.

Beiträge zu den Untersuchungsmethoden des Leberthrans und der Pflanzenöle liefert E. Salkowski (Z. anal. Ch. **26**, 557). Nach der Methode von Reichert und Meissl lassen sich nur Verfälschungen des Leberthrans mit Cocosöl oder mit Palmkernöl erkennen. Die Destillate der letzteren enthalten eine Menge unlöslicher, ölförmiger Fettsäuren und müssten auch diese stets bestimmt werden, wozu Verf. eine Methode angiebt. Der Hauptunterschied zwischen tierischen Fetten und Pflanzenölen beruht aber darin, dass erstere Cholesterin, letztere Phytosterin enthalten. Den Gehalt an freien Fettsäuren in den Pflanzenölen fand Salkowski höher wie Rechenberg (J. pr Chr. **24**, 512).

5. Getreide, Mehl, Backwaaren.

Getreide, Mehl, Brot. Nach A. v. Asboth (Chem. **12**, 25) enthalten die Getreidearten keinen Zucker (weder Glykose, noch Saccharose). — Nach H. Allen (Analyst. **13**, 41) ist die Menge der im Weizen natürlich vorkommenden phosphorsauren Thonerde sehr gering und überschreitet nie 0·008 Proc. Ihr Vorkommen scheint in einem gewissen Verhältnisse zur Kieselsäure zu stehen.

B. v. Weinzierl (Z. Nahrungsm. Hyg. **1**, 118) veröffentlicht eine qualitative und quantitative mechanisch mikroskopische Analyse von Mahlproducten, welche die Bestimmung des Feingehaltes resp. des Mehlgehaltes, sowie gewisser Bestandteile eines Mahlproductes ermöglichen soll. Auf Unkrautsamen wird ebenfalls Rücksicht dabei genommen.

Für die mikroskopische Unterscheidung von Weizen- und Roggenmehl giebt T. F. Hanausek (Z. allg. österr. Apoth. Ver. **25**, 143) die typischen Unterscheidungsmerkmale an; dieselben bestehen in den sog. Querzellenschichten (Gürtelzellenschichten) und in den Haarformen der Fruchtschalen. Verf. beschreibt eingehend diese Unterschiede.

J. Nevinny (Z. Nahrungsm. Hyg. **1**, 205, 244) hat 713 Proben aus dem Wiener Mehlhandel untersucht, wovon 15 Proc. eine Verfälschung bezw. Verunreinigung aufwiesen. Verf. bespricht noch die Gefährlichkeit der Kornrade.

W. C. Young (Analyst. **13**, 5[1]) giebt ein Verfahren zur Bestimmung von Thonerde im Weizenmehl an. Er fand in einem Weizenmehle 0·7 Proc. Asche und 0·075 Proc. Thonerdephosphat, welche letztere er zu den normalen Bestandteilen des Weizenmehles rechnet. (S. oben. Allen.).

P. Claes (J. Pharm. Chim. [5] **17**, 33) berichtet über die Verfälschung des Mehles mit 1—3 pro Mille Kali- oder Ammoniakalaun, welche man nach den gewöhnlichen Methoden nicht leicht bestimmen kann. Zum Nach-

weise empfiehlt Verf. die Verwendung von Campecheholztinctur. Die Blaufärbung, die bei Gegenwart von Alaun im Mehle entsteht, wird mit einer Farbenskala verglichen, welche man bei einem mit 0·5 bis 5 pro Mille Alaun versetzten Mehle erhält.

Ein neues, zur Ermittelung der Backfähigkeit des Mehles geeignetes Verfahren giebt U. Kreusler (CBl. Agric. Chem. **16**, 773) an. Dasselbe passt sich den Bedingungen, welche im Backofen herrschen, möglichst an und beruht darauf, dass das Mehl zu einem Teig verarbeitet, dieser der Gärung überlassen und schliesslich bei einer Temperatur von 250° verbacken wird.

Richard Smith in Stocke on Trent (D. P. 42457) giebt ein Verfahren zum Dämpfen von Weizenkeimen und gebrochenem Weizen an. Die Weizenkeime, welche roh nicht verwendbar sind, weil sie infolge der Wirkung der in ihnen enthaltenen Diastase dem aus ihnen zusammen mit Mehl gebackenen Brod einen schlechten Geschmack erteilen, werden in einem horizontalen Rohre mit hohler Transportschnecke, welches sie durchlaufen, mit überhitztem Dampf gedämpft, um die Diastase unwirksam zu machen. Der hierbei benutzte mit dem angenehmen Geruch der Weizenkeime geschwängerte Dampf wird weiter zum Dämpfen von geschältem Weizen benutzt, um dessen Hülsen zäh zu machen, so dass sie beim Mahlen nicht zerrieben und daher leichter abgesiebt werden können, und um ihnen zugleich den Geruch der Weizenkeime mitzuteilen.

C. Dünenberger (Bot. CBl. **33**, 245) hat den Einfluss, den die Hefe bezw. die Bacterien auf Zucker, Mehl und Stärke des Brotteigs auszuüben vermögen, studirt. Die Brotgärung ist eine alkoholische, die durch Einwirkung von Sprosshefe auf Maltose hervorgerufen wird. Das Aufgehen des Teiges ist durch die auftretende Kohlensäure, durch Expansion, bezw. Vergasung von Luft, Alkohol und Wasser und weiterhin in accessorischer untergeordneter Weise noch durch Bacterien gebildete flüchtige Fettsäuren bedingt. — W. Jago (Journ. Soc. Ch. Ind. **6**, 605) hält die Brotteiggärung ebenfalls für eine Zersetzung des Zuckers, der vorhanden ist oder durch Verzuckerung eines Teiles der Stärke des Mehles gebildet wird, mittels der Hefe in Alkohol und Kohlensäure. Die Eiweissstoffe des Mehles werden unter normalen Bedingungen nicht zerlegt; wo dies geschieht, ist die Zersetzung durch Bacterien hervorgebracht. Der nach verschiedenen Beobachtern 2—6 Proc. betragende Massenverlust bei der Gärung ist dem Entweichen von Alkohol zuzuschreiben.

A. Westphal (Ind. Bl. **25**, 102) hat Backversuche mit Dextrosezucker angestellt, die zur Zufriedenheit ausfielen.

W. G. Dunn's Backpulver (E. P. 11995, 1886) besteht aus Weinsäure, Weinstein, Soda und Mehl, dem 2 Proc. Kaliumchlorid zugesetzt sind.

W. C. Young (Analyst **12**, 145) hat weitere Untersuchungen[1]) über die beste Ausführung der Campecheprobe auf Alaun im Brote und über die Bindungsart der Thonerde darin veröffentlicht. Die Probe wird unter gewissen Cautelen als zuverlässig hingestellt.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 407;

Marzipan. Eine lege artis von G. A. Ziegeler (Pharm. Centr. 1887 162) aus $^2/_3$ Mandeln und $^1/_3$ Zucker bereitete Marzipanmasse enthielt 18 Proc. Wasser, 28 Proc. Zucker und 28·5 Proc. Fett. Bei der Untersuchung von Marzipan sollen diese Zahlen maassgebend sein.

Kartoffeln. M. A. Scovell & Alb. E. Menke (Amer. Chem. J. **9**, 103) geben die Methode zur Peptonbestimmung und zur Ermittelung des Gehaltes an anderen stickstoffhaltigen Körpern in der Kartoffel näher an. Es enthielten die 4 untersuchten Sorten 2·19—2.69 Proc. Albumine, 0·029—0·042 Proc. Peptone und 0·0070—0·0092 Proc. Asparagin.

Warnecke, Keidel und Gramsch in Hildesheim. Conservirung von Kartoffeln. (D. P. 41967.) Die geschälten und in Scheiben geschnittenen Kartoffeln werden 15 bis 30 Minuten lang in eine verdünnte alkoholische Boraxlösung (100 l Wasser mit 25 bis 100 g Borax und 1 bis 5 l Alkohol absol.) eingelegt, wodurch die Bildung des sich auf frischen Kartoffelschnittflächen zeigenden braunen Farbstoffes verhindert bezw. der bereits gebildete Farbstoff zerstört wird. Hierauf werden die Scheiben kurze Zeit einem 2 bis 5 Atmosphären starken Dampfdruck ausgesetzt und schliesslich in bekannten Dörrapparaten getrocknet.

Eine Methode der Stärkebestimmung in Mehl und Getreide von Al. von Asboth (Rep. an. Ch. **7**, 299) beruht auf der Bildung von unlöslicher Barytstärke. — J. N. Spence (Journ. Soc. Chem. Ind. **7**, 77), welcher nach der Vorschrift von Asboth keine günstigen Resultate erzielte, hat das Barytverfahren modificirt. — Mongeim (Z. angew. Ch. 1888. 65) bestreitet die Brauchbarkeit der Asboth'schen Methode. Das Maercker'sche Verfahren[1]) und das Lintner'sche geben die besten Resultate. Auch Fr. Seyferth (Z. angew. Ch. 1888. 526) hebt einige Mängel des Barytverfahrens hervor.

Stärkereactionen in Kindermehlen H. Bernheim (Münch. Med. Wochenschr. 1887. 543).

Marantasstärke. J. W. Macdonald (Journ. Soc. Chem. Ind. **6**, 334) giebt eine Beschreibung der Fabrikation von Marantastärke. Die lufttrocknen Wurzeln enthalten 62·96 Proc. Wasser, 1·23 Proc. Asche, 21·1 Proc. Zucker und Gummi, 1·56 Proc. Eiweiss, 0·26 Proc. Fett, 2·82 Proc. Cellulose und 27·07 Proc. Stärke. Das völlig trockene Endproduct besteht aus 99·5 Proc. Stärke, 0·05 Proc. Cellulose, 0·08 Proc. Fett, 0·21 Proc. Zucker und Gummi und 0·16 Proc. Asche.

Futtermittel. Firma Nagel & Kaemp in Hamburg. Wärm- und Dämpf-Apparat für Schalen von Cerealien und ähnlichen Futterstoffen. (D. P. 40694.)

Zur Herstellung von Holzfuttermehl setzt Wendenburg in Stolp dem mit Salz und Salzsäure behandelten Holzmehl unter gleichzeitiger gehöriger Durcharbeitung in Wasser gelöste Soda und dann Chlorkalk oder statt der Schlempe eine süsssäuerliche, aus Kartoffeln und Malz hergestellte Maische zu. Der Zusatz von Chlorkalk kann auch durch einen solchen von saurem phosphorsaurem Calcium und Natriumbicarbonat und Chlorcalcium

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 406 (Zipperer).

ersetzt werden. Die Masse wird sodann mit Getreidemehl untermischt, angesäuert und durch Zusatz von Kalkwasser zum Verbacken geeignet gemacht. (D. P. 39 428.)

O. Kaspar (Schweiz. W. Pharm. **25**, 161) trocknet zur Untersuchung der Futterstoffe 1—2 g der Substanz, behandelt die Masse zur Fettbestimmung mit Aether, extrahirt den Zucker mit Weingeist, den Gummi mit Wasser, den Rückstand mit 5 proc. Schwefelsäure und dann mit Natronlauge (Stärke); der Rest ist Cellulose.

Bei der Fettbestimmung in Futtermitteln legt Hugo Schulze (Rep. an. Ch. **7**, 685) Wert auf die Extraction des gut getrockneten und möglichst vollkommen zerkleinerten Materials. — L. Bühring (Landw. Vers. Stat. **34**, 419) hält es für erforderlich, dass zu gleichem Zwecke die fein gepulverten Proben 2—3 Stunden bei 100° getrocknet und dann mit wasserfreiem Aether 10 Stunden lang ausgelaugt werden.

Ueber Bacterien der Futtermittel siehe L. Hiltner (Landw. V. St. **34**, 391).

6. Malzextract. Honig. Conditorwaaren. Fruchtsäfte.

Otto Schanz (Hopf. Kur. **7**, No. 10. 11. 12: Chem. CBl. 1888, 433) ermittelt behufs Feststellung der Güte eines Malzes 1. ob der Keimprocess gut durchgeführt ist, 2. ob der Darrprocess richtig geleitet worden, und 3. die Verzuckerungsdauer. — E. Prior (D. Bierbrauer 1887. 733 und 755) veröffentlicht Analysen von bayerischen Malzen aus 1886er Gerste. — Ueber Diastase des Weizenmalzes siehe C. J. Lintner (J. pr. Ch. **36**, 481).

A. R. Leebeck & J. F. Holm (Bull. soc. ch. **48**, 99) haben eine Albumin-Maltose als Nahrungsmittel aus reiner durch Diastase invertirter Weizenstärke hergestellt; die Lösung des Malzauszuges wird mit Albumin, Kochsalz und Gips versetzt, eingetrocknet und gepulvert.

Honig. Carl Amthor (6. Vers. bayer. Chem. München 20. und 21/5. 1887, 61) liefert Analysen dreier dextrinhaltiger Naturhonige.

	Kirschenhonig	Wiesenblumenhonig	Waldblumenhonig, vielleicht auch etwas Tannenhonig
	27. 5. 85.	20. 6. 85.	16. 9. 85.
Spec. Gew. der Lösung 1+2 bei 15°	1·1209	1·1197	1·200
Drehung der 10 proc. Lösung	−2·4°	+1·82°	−2·04°
Invertzucker	66·049 Proc.	65·650 Proc.	71·660 Proc.
Rohrzucker	3·060 „	4·722 „	3·410 „
Dextrinartig. Kohlehydrate	6·640 „	5·829 „	5·908 „
Asche	0·510 „	0·613 „	0·400 „
P^2O^5	0·054 „	0·048 „	0·045 „
SO^3	Spuren	0·012 „	0·009 „
Chlor	—	0·023 „	0·021 „
N	0·0619	0·118 „	0·0639 „
Drehung der vergorenen Lös. 10:100	+7·28°	+7·01° „	5·350 „
Drehung nach dem Verzuckern der letzteren	+3·19°	+2·58° „	2·230 „
Dextrin aus der Drehung der verzuckerten Lösung berechnet	7·01 „	5·67 „	4·901 „
Dextrin, gewichtsanalyt., aus Traubenzucker berechnet:	6·64 „	5·829 „	5·908

Die Aschen waren sehr manganreich. — Dieterich (Pharm. Centr. 1887, 209) fand die Linksdrehung von Honigsorten zwischen 6·2—8·8°, das spec. Gew. ihrer Lösungen (1 : 2) zwischen 1·11—1·121. Ihr Gärungszustand war mitunter ein unerwünschter, so dass die zur Neutralisation verbrauchte Menge $^1/_{10000}$ Kaliumhydratlösung 1·9—4·2 betrug.

Nach Oskar Hänle (Chem. Z. **12** (Rep.) 31) drehen die Blütenhonige, die kein Dextrin enthalten, links, die Tannenhonige, Dextrin enthaltend, rechts. Mischungen von Dextrosen und Naturhonige drehen stark nach rechts u. z. Blütenhonig, welcher eine Linksdrehung von — 3 bis — 10° besitzt, mit 10 bis 60 Proc. Stärkesyrup vermischt, nimmt an Rechtsdrehung von + 20 oder 28° bis zu + 194° oder 200° zu. Reiner Tannenhonig hat eine Rechtsdrehung von + 22°; 10 Proc. Stärkesyrup zugemischt erhöht diese auf 62°, und 60 Proc. Stärkesyrup auf 205°. Spuren von Chlor und Schwefelsäure sind kein Criterium für eine Verfälschnng — R. Bensemann (Z. angew. Ch. 1888, 117) beobachtete bei zwei Honigsorten, bei denen Verfälschungen ausgeschlossen waren, Rechtsdrehungen von 3·74 bez. 1·66°. Die Rechtspolarisation schreibt B. dem Gehalte an dextrinartigen Stoffen zu.

A. v. Planta (Chem. CBl. 1888, 673) hat den Futtersaft (Futterbrei) der Bienen analysirt.

E. Guillmette (Drog. Z. **18**, 218) fand in einem gefällten Eucalyptusbaume auf Tasmania 3 400 kg Honig, den eine schwarze Bienenschaar abgelagert hatte und der nach dem Genuss eine verminderte Herzthätigkeit bewirkte. Dieser Eucalyptushonig enthielt 17 Proc. Eucalyptol, Eucalypten, Terpen, Cymol und dergl. (Pharm. Centr. **28**, 444).

Ed. Janota (Z. österr. Apoth.-Ver. **42**, 149) bespricht die Reinigungsverfahren für Honig, von denen die Vorschrift der Britischen Pharmacopöe die beste ist. — Nach Holz hat die von den Bienen durch den Stachel abgesonderte Säure eine conservirende Wirkung auf den Honig.

J. C. Tresh (D. Amer. Apoth. -Z. **8**, 247) hat zwei giftige Honige von Trapezunt untersucht, ohne ein Alkaloid isoliren zu können. Die bei Trapezunt wachsende Ericacee Azalea wird als Ursache für die Giftigkeit des Honigs von Trapezunt angesehen. Der Giftstoff sitzt nach physiologischen Versuchen von Stockmann in dem in Chloroform und Aether unlöslichen Anteile des alkoholischen Extractes. — Ueber Bereitung von Meth siehe Drog. Z. **18**, 619.

Der Gesundheitskräuterhonig von Lück in Kolberg ist nach K. Thümmel (Pharm. Centr. **29**, 143) ein Gemisch von rohem Honig, Vogelbeersaft bis zum spec. Gew. 1·23, von 1 Proc. Alkohol und 0·11 Proc. Salicylsäure.

Ein englisches Patent für Kunsthonig (Journ. Transact. Pharm. No. **850**; Pharm. Centr. **28**, 92) schreibt vor, auf 25 Tle. Dextrose und 40 Tle. Levulose so viel Rohrzucker zu nehmen, dass eine 10 proc. Lösung eine Drehung von 1° im Ventzke-Soleil hervorbringt. Der eigentümliche Geruch und Geschmack soll durch gewisse Essenzen hervorgebracht werden.

Conditorwaaren. K. Rudda (Chem. CBl. 1887, 1063) fand Drops mit Bleichromat gefärbt und ausserdem kupferhaltig.

P. Cazeneuve (Ann. d'Hyg. [3] **18,** 1) nennt diejenigen Teerfarbstoffe, welche als schädlich und daher zum Färben von Genussmitteln als unerlaubt zu bezeichnen sind.

Für den Nachweis der Ortho-Sulfaminbenzoesäure, des Fahlberg'schen Saccharins, hat C. Schmitt folgende Methode (Rep. an. Ch. **7,** 437) ausgearbeitet. 100 cbcm der stark angesäuerten Flüssigkeit werden drei mal mit je 50 cbcm einer aus gleichen Teilen bestehenden Mischung von Aether und Petroleumäther ausgeschüttelt und filtrirt. Die Auszüge werden mit etwas Natronlauge zur Trockne verdampft und der Rückstand $^1/_2$ Stunde lang auf 250° C. erhitzt. Die Schmelze löst man in Wasser, übersättigt die Lösung in einem Scheidetrichter mit Schwefelsäure, zieht die gebildete Salicylsäure mit 50 cbcm Aether aus und weist letztere mit Eisenchlorid in bekannter Weise nach. Es gelang noch 0·005 Proc., ja noch weniger Saccharin wieder aufzufinden. Kali kann zur Herstellung der Schmelze nicht angewandt werden.

Fruchtsäfte. Zur Darstellung eines haltbaren Citronensaftes giebt die Pharm. Z. Russ. **26,** 94 eine Vorschrift. — Ueber einen arsenhaltigen Himbeersaft berichtet die Drog. Z. **13,** 618. Der Saft enthielt Stärkezucker und war gipshaltig. Adolf List (Drog. Z. **14,** 6) bestreitet die Annahme, dass Arsen im Himbeergelee aus dem Stärkezucker stamme, es könne ebenso gut von einem arsenhaltigen Farbstoff herrühren.

Als Conservirungsflüssigkeiten für Fruchtpräserven wird ein Zusatz von 5—10 Tropfen Chloroform pro Kilogramm des Saftes (Pharm. Z. **32,** 695) oder eine Lösung von 5 g Salicylsäure auf 95 Tle. Rum (Pharm. Rundsch. **6,** 42) empfohlen.

7. Spirituosen.

O. Kellner (CBl. Agric. Ch. **16,** 717) teilt seine Analysen über die alkoholischen Getränke der Japaner mit: I. Sake Masamume, aus Reis durch einen eigenen Pilz bereitet, enthält ausser den unten angeführten Bestandteilen auch Bernsteinsäure. II. Sake Pirau. III. Sake Hayarimasu. IV. Mirin, aus Klebreis mit dem invertirenden Ferment der Sake (Koju) bereitet. V. Shirosake, mit Stärke und Zucker versetzter Sake. VI. Weisser Kofu-Wein, VII. Sekurada-Bier:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Spec. Gew.	0·9930	0·9992	0·990	1·121	1·179	0·9941	1·003
Alkohol Gew.-Proc.	12·33	12·61	14·63	12·15	6·97	8·26	5·60
Trockensubstanz (g im l)	34·74	40·32	27·58	432·14	53·19	1·56	3·33
Freie Säure als Essigsäure	1·55	1·55	0·60			0·51 (als	1·88 (als
Flüchtige Säure als Essigs.	0·6	0·83	0·40			Wein-	Milch-
						säure	säure)
Asche			0·56	0·87	0·69	0·10	0·21
Maltose und Glycose				362·31	11.05		
Stärke					40·78		

E. Musitzky (Z. Spiritusind. **10**, 313) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung mussirenden Cognacs. (D. P. 40095).

E. Ch. Morin (C. r. **105**, 1019) hat 92 l eines im Jahre 1883 aus einem Charente Inférieure-Weine hergestellten Cognacs destillirt. Unter den durch Fractionirung getrennten Alkoholen fanden sich Aethylalkohol 50 837 g, Aldehyd Spuren, norm. Propylalkohol 27·17, Isobutylalkohol 6·52, Amylalkohol 190·21, Furfurolbasen 2·19, Weinöl 7·61 g, Spuren von Essigsäure und Buttersäure, sowie 4·38 g Glycerin (pro 100 l berechnet.)

Ed. Claudon und Ed. Charles Morin (C. r. **104**, 1187; Journ. Pharm. Chim. **15**, 631) berichten über die Gegenwart von normalem Butylalkohol im Cognac und vergleichen den darin gefundenen höheren Alkohol mit den Vergärungsproducten des Zuckers durch elliptoidische Hefe. — Weiter macht Ed. Charles Morin (C. r. **106**, 360) über die aus Flüssigkeiten, welche alkoholisch vergoren waren, ausgezogenen Basen Mitteilung. Die in grösster Menge vorhandene Base besitzt die Zusammensetzung $C^7H^{10}N^2$. Tanret (C. r. **106**, 418) giebt dieser Base die Formel $C^{14}H^{10}N^2$ und hält sie für identisch mit einem der von ihm aus Ammoniak und Glycose erhaltenen Glycosine (C. r. **100**, 1540).

L. Lindet (C. r. **106**, 280) hat den Stickstoffgehalt (Basen) in Branntweinen bestimmt und im l gefunden mg NH^3:

im Cognac, alt (Vibrac) 45°	1·29	Kornbranntwein	durch Malz verzuckert	0·40
„ „ von Apfelwein 69°	0·95		(Genièvre d'Anvers) 49°	0·86
„ „ von Weintrebern 53°	1·35	Branntwein von Rüben 74°		0·84
Rum von Melasse (Réunion) 60°	3·07	„ „ „ 54°		1·04
„ „ „ (Guadeloupe) 63°	2·54	„ „ „ 58°		2·86
„ „ „ (Martinique) 55°	5·30	Rübenmelasse-Branntweine		16·23—23·05
Kornbranntwein durch Säure	0·52			
Kornbranntwein verzuckert	0·66			

O. Kaspar (Schweiz. W. Pharm. **26**, 41) reproducirt die Angaben über den Gehalt des Cognacs an Trockensubstanz und Alkohol und die Methoden zur Bestimmung bezw. Auffindung einzelner Bestandteile bezw. Zusätze.

Titrimetrische Bestimmung des Alkohols, beruhend auf Oxydation mit Kaliumpermanganat von B. Röse (Z. angew. Ch. 1888, 31).

H. S. Elsworthy (Journ. Soc. Ch. Ind. 1888, 102) will das Traube'sche Capillarimeter[1]) so modificirt haben, dass es 3 mal empfindlicher geworden sein soll.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Fuselöles in spirituösen Getränken mittelst des Tropfapparates: („Stalagmometer") siehe J. Traube (Ber. 20, 2644); Ueber die Verwendung des Stalagmometers als Alkoholometer J. Traube (Ber. **20**, 2824).

L. Godefroy (Cr. **106**, 1018) führt zum Nachweis und zur Bestimmung von Verunreinigungen in käuflichen Alkoholen dieselben mit Hilfe von Benzol und Schwefelsäure in mehr oder weniger stark gefärbte Sulfoverbindungen über.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 323.

Mayrhofer (Ber. 6. Vers. des Ver. Bayer. Chem. 1887, 116) empfiehlt die Bestimmungen des Fuselöles in Liqueuren und Trinkbranntweinen nach der von Stutzer & Reitmair[1]) modificirten Röse'schen Methode auszuführen.

„Studien und Untersuchungen über die Verfälschungen der Branntweine aus Aepfel- und Birnenwein und Verfahren, um die Fälschung zu erkennen" von M. Labiche (J. Pharm. Chim. **8**, 385).

H. Schwarz (Dingl. **267**, 572) hat seine bereits für die Untersuchung von Bier veröffentlichte optisch-araeometrische Methode (Z. Bierbr. und Malzfabr. **15**, 535) auch auf die Bestimmung des Alkohols und Zuckergehaltes in Liqueuren ausgedehnt. indem er auch bei diesen den Brechungsindex mit der aräometrischer Bestimmung des spec. Gewichtes zur Analyse benutzt.

O. Reinke (Z. Spiritusind. **10**, 109) teilt die Zahlen über den Extract-, Zucker- und Alkoholgehalt in einigen für den Export bestimmten Luxusliqueuren mit, welche der Hauptsache nach in folgender Tabelle zusammengestellt sind.

	Punsch				
	von Otto Wallenius & Co. Güterborg	Joh. Larson & Co. Güterborg	Caloric Punsch	Mandarinen-Ginger of East-India	Litthauer Magenbitter
1. Farbe	hellgelb	gelb	hellgelb	Fuchsin darin	Fuchsin darin
2. Reaction = Norm Natron cbcm	0·9	0·5	0·6	zart sauer	zart sauer
3. Geschmack	Cognac-Aroma	—	—	nach Ingwer	Cardamon, Calmus, Nelken, Zimmt. Carduibenedictiner
4. Spec. Gew.	1·1169	1·0818	1·0834	1·1343	0·9692
5. Alkohol Vol-Proc.	23·38	25·48	25·24	32·03	46·64
6. Extract	36·64 Proc.	27·97	28·20	41·71	10·95
7. Saccharometer-Anzeige im entgeisteten Liqueur Vol.: Vol. aufgefüllt	—	—	—	41·6° B.	10·30° B.
8. Rohrzucker(Polarisat.	—	—	—	40·1 Proc.	9·48 Proc.
9. Asche	0·025 Proc.	0·21	—	—	—
10. Directe Kupferreduct.	gering	gering	gering	keine	keine

8. Essig.

Nach den in Boston geltenden Bestimmungen soll nach Davenport (Chem. N. **56**, 3) ein Apfelweinessig nicht weniger als 4·5 Proc. Essigsäure enthalten und 2 Proc. Rückstand hinterlassen. Der Rückstand soll im Platinnöhr verbrannt die reine Kaliumflamme geben. Malzweinessig enthält wenig Phosphate, echter Weinessig Weinstein.

C. Labler (6. Vers. Bayer. Chem.; Z. Nahrungsm. Hyg. **2**, 22) hat nach den bei der Versammlung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Nürnberg 1885 von Stockmeier gemachten Vorschlägen eine Reihe von Essigsorten aus verschiedenen Geschäften untersucht. Bei 10 Proben schwankte der Procentgehalt an Essigsäure zwischen 8·50—3·92 Proc„ das

[1]) Techn.-chem. Jarb. 9, 411.

spec. Gew. zwischen 1·006—1·055; 2 mal wurde Schwefelsäure darin nachgewiesen, 2 mal Eisen und 1 mal Kupfer. Der Extractgehalt betrug 0·103 bis 0·47 Proc. Als Färbemittel war 2 mal Zuckercouleur constatirt.

E. Alessandri (L'Orosi **10,** 305; Chem. CBl. 1887, 1409) giebt 2 Methoden zur Erkennung der Vinoline in Wein und Essig an.

Ueber die Verwendbarkeit des Stalagmometers als Acetometer und zur Bestimmung des Alkoholgehaltes im Essig. J. Traube (Ber. **20,** 2831.)

Massol (J. Pharm. Chim. [5] **17,** 248) konnte eine Verfälschung von Essig mit Glucose in mehreren Fällen constatiren; die Menge des zugesetzten Traubenzuckers betrug etwa 3·3 Proc. und hat den Zweck, das spec. Gew. zu erhöhen.

9. Thee.

B. Paul und A. J. Cownley (Pharm. J. Transact. 1887. 417; Chem. Z. 12 (Rep.) 8 haben 28 Theesorten aus Vorderindien und Ceylon auf Theïn untersucht. 5 g des feingepulverten Thees wurden mit Kalkmilch ein-

	Deutsche Liqueure				
Angostura	Absynth	Curacao	Chartreuse	Cacao	Pfeffermünz-liqueur
1. orangerot bis braun	gelbgrün	braungelb	gelb	zart gelb-braun	mit Wasser opalisirend
2. neutral	neutral	zart sauer	neutral	neutral	neutral
3. Geruch n. Zimmt und Nelken	ätherisch, nach Fenchel und Anis	Apfelsinen und Pomeranzen	süsslich, scharf arom. anis-angeliartig.	Cacao und Vanille	Pfeffermünz
4. 0·954	0·9195	1·0439	1·0799	1·1338	1·0661
5. 49·66	59·18	40·20	42·18	26·68	34·61
6. 5·85	0·29	25·45	36·11	40·68	27·92
7. —	—	—	—	—	27·8° B.
8. 4·16 Proc.	+ 0·2°	22·5 Proc.	34·35 Proc.	39·40 Proc.	27·8 Proc.
9. —	—	—	—	—	—
10. keine	keine	Spur	0·88 g Cu in 100 g	Spur	keine

gedampft, mit Alkohol extrahirt, der Alkohol des Filtrates verjagt und der Rückstand nach Ansäuern mit einigen Tropfen H^2SO^4 5—6 mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Zur Entfärbung der Chloroformlösung wurde dieselbe mit verd. Natronlauge geschüttelt. Beim Infundiren des Thees mit Wasser finden Verluste an Extract und Theïn statt. Der Theïngehalt von 18 Proben Ceylonthee schwankte zwischen 3·22—4·56 Proc. im Originalthee, im getrockneten Thee von 3·43 bis 4·89 Proc., beim indischen Thee (10 Sorten) wurden 3·86—4·89 Proc. Thein im getrockneten und 3·66—4·66 Proc. im Originalthee ermittelt.

Der Homerianathee (Ver. St. P. 333662, 5/7.) wird aus 57 g *Polygonum aviculare* und 3 g *Lepidium ruderale* bereitet (Ind. Bl. **24,** 129).

Nach Batalin (Ind. Bl. **25,** 59) dient die türkische Melisse (*Dracoce-*

phalum moldavica) als Ersatzmittel für Thee. Die mit Zucker und Honigwasser besprengten Blumen und Blätter werden bis zur Schwarzfärbung geröstet.

10. Kaffee.

Padé (Bull. soc. ch. **47**, 504) hat das von ihm verbesserte Dupré'sche Volumenometer (Chem. CBl. 87. 683) zur Bestimmung des spec. Gew. des Kaffees verwandt. Roher Kaffee besitzt ein spec. Gew. von 1·041—1·368, gerösteter von 0·5—0·653. Verf. beschreibt eine in England und Holland ausgeübte Manipulation mit havarirtem Kaffee, der von seinem Kochsalzgehalt befreit, mit Kalkwasser entfärbt, dann getrocknet und geröstet oder mit Azofarben aufgefärbt wird. Ferner macht Verf. auf das Beschweren des gebrannten Kaffees durch Behandeln mit Wasserdampf aufmerksam, wodurch häufig eine Gewichtszunahme von 20 Proc. eintritt. Um das Verdunsten des Wassers zu verhüten, wird der Kaffee mit Glycerin oder Vaselin überzogen. Solche Producte haben ein spec. Gew. von 0·650—0·750. Beim Imprägniren des gerösteten Kaffees mit den Röstproducten findet eine Gewichtsvermehrung um 14—15 Proc. statt.

B. H. Paul & A. J. Cownley (Pharm. J. Transakt. 876, 821) haben in Fortsetzung ihrer früheren Mittheilungen[1]) constatirt, dass beim vorsichtigen Rösten höchstens ein Gewichtsverlust von 16 Proc., bei starkem Rösten bis 31 Proc. stattfindet. Der Caffeingehalt wird nur sehr wenig vermindert. Verff. haben die Röstproducte analysirt. — Beim Zubereiten des Kaffeegetränkes (Extrahiren mit der sechsfachen Gewichtsmenge kochenden Wassers) gehen 88 Proc. des Caffeingehaltes in Lösung.

E. D. Smith (Z. oesterr. Apoth. Ver. **41**, 359) kocht zur Caffeinbestimmung 0·65 g gepulverten Kaffee mit 0·13 g Magnesia und 150 cbcm Wasser 5 Minuten lang wiederholt, engt die Filtrate auf 20 cbcm ein, versetzt mit 120 cbcm Alkohol, filtrirt, dampft das Filtrat wieder ein und extrahirt auf dem Verdrängungstrichter mit Chloroform. Er bestimmte den Caffeingehalt von

Rio (3 Sorten) zu	1·3, 18 u. 1·03 Proc.	Tanagra	1·02 Proc.
Perljava	1·09 Proc.	Savanilla	0·85 „
Maracaibo	1·37 „	Mexico	0·60 „
Costa Rica	1·10 „	Durchschnitt	1·03 „
Porto Rico	0·88 „		

Beim Rösten verflüchtigt sich nur wenig Caffein.

A. Kremel (Pharm. Post **21**, 101) publicirt eine Bestimmung des Caffeins in Guarana. Der Caffeingehalt der Handelswaare beträgt 3·12 bis 3·80 Proc., der Aschengehalt 1·3—2 Proc.

P. Noirot in Paris (D. P. 41983) behandelt zur Herstellung von Kaffeeextract den gerösteten und pulverisirten Kaffee mit heissem Wasser und bringt den Auszug zum Gefrieren. Die Eiskrystalle werden in einer Centrifuge vom anhängenden Extract befreit und letzteres nochmals dem Gefrieren ausgesetzt. Das so erhaltene von etwa 90 Proc. seines ursprüng-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 413

lichen Wassergehaltes befreite Extract wird sodann im Vacuum vollkommen seines Wassers beraubt und in Tablettenform gebracht. Das Patent enthält ausserdem eine genaue Beschreibung des dazu gebrauchten Apparates.

M. Samuelson (E. P. Ind. Bl. **25**, 7) stellt flüssiges Kaffeeextract her durch 3—4 stündiges Erweichen von Kaffee in Wasser von 40°, Behandeln mit Wasser von 90°, und darauf mit kochendem Wasser. Die drei Extracte werden vereinigt.

Nach dem D. P. 39145 der Firma A. Zuntz seel. Wwe. in Bonn wird Kaffee-Extract folgendermaassen hergestellt: Kaffeedecoct wird längere Zeit gekocht, wobei die entweichenden Dämpfe aufgefangen und condensirt werden. Das Destillat wird unter Zusatz von etwas Schwefelsäure noch einmal der Destillation, zweckmässig unter Anwendung des Vacuums, unterworfen und nur das erste Viertel des Destillats aufgefangen. Andererseits wird ein durch systematische Erschöpfung des gebrannten Kaffees gewonnener Kaffeeauszug zunächst über freiem Feuer, schliesslich im Vacuum bis zur Extractconsistenz verdampft, wobei die flüchtigen Anteile zur Condensation gebracht werden. Wird dieses dickflüssige Extract mit dem oben gewonnenen und gereinigten Destillat vermischt, so resultirt ein Syrup, welcher mit heissem Wasser verdünnt, einem frisch bereiteten Kaffeeaufguss gleichkommen soll. (Die Vermischung des aromatischen Destillats mit dem eingedampften Kaffeeauszug ist längst bekannt. B.)

Die Landw. Z. f. Westf. berichtet über eine Vermischung von gebrannten Kaffeebohnen mit gebrannten und polirten Maiskörnern. Das Gemisch kommt unter der Bezeichnung „Kaffee-Ersatzmischung“ in den Handel. Auch ein als „echter Javakaffee, für die Reinheit wird garantirt“ in den Handel gebrachtes Product enthielt 46 Proc. gebrannte Maiskörner.

K. Sykora (Listy Chem. **11**, 1887; Chem. CBl. 1887, 1331) untersuchte einige zum Appretiren und Färben billigen bezw. verdorbenen Kaffees empfohlene Gemische, welche bestanden:

aus	Indigo	Kohle	Chromgelb	Porcellanerde	Ultramarin
I.	5	10	4·5	65·5	15 Proc.
II.	5	3	8	82	2 „
III.	12	5·5	4·5	66	12 „

No. 1 enthielt noch etwas von einem organischen Farbstoff.

Als Kaffeesurrogat wird von der Chem. Z. **11**, 819 der Same einer Leguminose (*Acacia Giraffae*, Kameeldorn) erwähnt.

Koenig (Chem. Z. **12**, Rep. 108) hat die Kaffeesurrogate der Gebr. Behr in Cöthen untersucht.

Ed. Heckel und Schlagdenhaufen (Pharm. Chem. 1887) haben die im Sudan unter verschiedenen Namen bekannte Frucht von *Parkia biglobosa* einer chemischen und anatomisch botanischen Untersuchung unterworfen. Die Körner dieser Schotenfrucht enthalten Fette, Cholesterin, Lecithin 18 Proc., eine die Fehling'sche Lösung nicht reducirende Zuckerart 6 Proc., Eiweisskörper 24 Proc., Gummi 10 Proc., Cellulose, Asche 5 Proc. Die geröstete

Frucht geht auch unter der Bezeichnung Sudankaffee. Auch von dem Fruchtfleisch haben die Verff. eine eingehende Analyse ausgeführt.

Nach J. Nevinny (Z. Nahrungsm. Hyg. **1**, 85) wird Feigen-Kaffee jetzt sehr oft mit Birnenmehl, Rübengries und mit Leindottersamen (***Myagrum sativum L.***) vermengt. Die letzteren sind makro- und mikroskopisch leicht zu erkennen.

11. Cacao.

David Söhne in Halle a. S. bereiten eine lösliche Cacaomasse, ohne dass eine chemische Umänderung der Cacaobestandteile bezw. eine Erhöhung des Aschengehaltes eintritt (Conditorz. 1887 No. 103). Dieser Hallenser Cacao enthält 35·6 Proc. Fett und 4·5 Proc. Asche.

A. Tschirsch, Ueber den anatomischen Bau des Cacaosamens (Arch. Pharm. [3] **25**, 605).

Ziurek (Rep. an. Ch. **7**, 34) hat eine Probe gekochten Cacaos von Blooker untersucht. Die verschiedenen Cacaosorten des Handels zeigen nur in ihrer Aschenzusammensetzung wesentliche Abweichungen.

Sacharin-Cacao von D. Sprüngli & Sohn in Zürich, ein aus entfettetem Cacao ohne Zusatz von Gewürz bereitetes Präparat, enthielt nach Schuhmacher-Kopp (Chem. Z., Pharm. Centr. 1888, 69) 3·89 Proc. Feuchtigkeit, 6·45 Proc. Asche, 28·78 Proc. Fett, 0·76 Proc. Saccharin. Der Phosphorsäuregehalt betrug 16·8 Proc. der Asche.

Cacaobutter darf der nach Millard (Chem. CBl. 1887, **1409**), in doppelten Gewichtsmenge Aether gelöst, beim Abkühlen auf 0° innerhalb 3 Minuten in der Lösung keine Trübung erzeugen. Ein Zusatz von Sesamöl zur Cacaobutter giebt der Chocolade eine glänzende Oberfläche und einen schönen Bruch. Es lässt sich mittelst der Badouin'schen Methode nachweisen (himbeerrote Farbe mit einem Gemisch von Salzsäure und Rohrzucker), welche Zipperer (Chem. Z. **11**, 1600) für diesen Zweck empfiehlt.

Nach Soltsien (Pharm. Z. **32**, 236) muss eine längere Extraction des Cacaos mit Aether oder Petroleumäther stattfinden, um alles Fett zu erhalten. Bei den löslichen Cacaosorten, in denen das Fett schon zum Teil verseift ist, kann man die Seife mit heissem Alkohol ausziehen.

Zipperer (Chem. Z. **12**, 26) spricht über den Wert der mikroskopischen Untersuchung bei Bestimmung fremden Stärkemehles in Chocolade; er glaubt in streitigen Fällen die chemische Analyse bevorzugen zu müssen. C. Hartwich (ebenda **12**, 375) ist bei dem variirenden Gehalt der Cacaosorten an Stärke (0·3—17·5 Proc.) der entgegengesetzten Ansicht.

Zur Bestimmung des Mehlzusatzes in Chocolade benutzt M. Mansfeld (Z. Nahrungsm. Hyg. **2**, 2) die Asboth'sche Methode[1]) (siehe unter Mehl). Je 2·5—5 g Cacao bezw. Chocolade werden verkleistert, mit 50 cbcm einer Barytlösung ($^2/_{10}$ oder $^3/_{10}$ Normal) geschüttelt und mit 45 proc. Alkohol auf $^1/_4$ l aufgefüllt. Der Titer der Barytlösung (100 Wasser, 50 Baryt-

[1]) Techn. chem. Jahrb. **10**.

lösung und 45 proc. Alkohol auf $^1/_4$ l) wird auf $^1/_{10}$ Norm. Salzsäure eingestellt. Die verbrauchte Anzahl cbcm für die Cacaomasse wird von der als Titer gefundenen Zahl subtrahirt, mit 5 multiplicirt und daraus die Differenz D der für beide Titrirungen sich ergebenden Zahlen gefunden. Der Mehlzusatz berechnet sich nach der Gleichung $x = 10 \frac{D-1{\cdot}25.}{3}$ Der Zuckergehalt der Chocolade wird durch Ausschütteln derselben mit warmem Wasser, Klären mit Bleiacetat und Alaun und Polarisiren des Filtrates ermittelt.

Eine Londoner Firma (Ind. Bl. **25**, 101) bringt als Färbemittel für Cacao ein Mineralbraun (Eisenoxyd und Alaun) in den Handel.

Clarkson (Am. Ch. J. **6**, 1887; Pharm. CH. 1887, 447) fand in den Cacaoschalen 9·07 Proc. Asche, 5·32 Proc. Fett, 0·93 Proc. Harz, 0·90 Proc. Alkaloide, 20·92 Proc. Cellulose, 4·70 Proc. Cacaoroth.

v. Jobst und Hesse (Chem. Z. **12** [Rep.] 85) halten die Kolanüsse für ein zur Fabrikation von Chocolade geeignetes Product; dieselben enthalten 1·83 Proc. Caffein und 0·7 Proc. Fett. Als Kaffeesurrogat sind sie ungeeignet.

F. E. Hanausek (Z. Nahrungsm. Hyg. **1**, 247) untersuchte mikroskopisch die Eichelcacao-Marke (Kraepelin und Holm in Zeist[1]), welche nach Hamel-Roos enthielt:

Wasser . . .	4·01 Proc.	Fett	11·68 Proc.	Proteinstoffe .	13·46 Proc.
Asche	3·42 „	Cellulose . .	2·30 „	Zucker . . .	39·70 „

Die mikroskopische Untersuchung ergab: 1. nur kleine Cacaokotyledonen, 2. wenig Schalenbestandteile, 3. gutgeröstetes Weizenmehl mit allen Merkmalen der Dextrinirung. Das Mehl enthält Kleie.

Schweissinger (Pharm. Centr. **29**, 61) stellt als Anforderungen an einen guten Eichelcacao, dass nur schalenfreier, nicht mit Alkalien aufgeschlossener, reiner Cacao, soweit als möglich entfettet, und mit bestem geröstetem Weizenmehl versetzt, Verwendung finden darf. In dem Cacao muss mindestens so viel Eichelextract vorhanden sein, als 2—2·5 Proc. Gerbsäure entsprechen. Ein untersuchter Eichelcacao enthielt:

11·25 Proc.	Proteinkörper	3·83 Proc.	Asche
16·54 „	Fett	38·76 „	Kohlehydrate
7·50 „	Wasser	2·50 „	Gerbstoff.

12. Gewürze.

E. Borgmann (Z. anal. Ch. **27**, 32) rührt behufs Prüfung der Gewürze mit der Lupe 1 g derselben mit 10 cbcm Wasser gut durch und giesst rasch auf einen unglasirten Porcellanteller aus, welcher das Wasser aufsaugt.

V. H. Unger (Pharm. Z. **32**, 281) trocknet bei der Wasserbestimmung die Gewürze erst bis zum constanten Gewicht über Schwefelsäure und dann noch kurze Zeit bei 100—105°. Dadurch wird das ätherische Oel nicht verjagt. Eine solche Bestimmung dauert aber 7—8 Tage.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 414.

Pfeffer. Nach R. Kayser (6. Vers. bayr. Chem. 25) ist das Piperin der alleinige Träger des scharfen Pfeffergeschmackes.

L. A. Eberhardt (Arch. Pharm. [3] **25**, 515) stellte über das ätherische Oel des schwarzen Pfeffers Untersuchungen an.

Goldmann (Südd. Apoth. Z. **20**, 230) hat die von Zipperer[1]) empfohlene Methode zur Bestimmung der Stärke auf ihre Anwendbarkeit für die Analyse des Pfeffers und Zimmts geprüft. Er fand, dass bei dem hohen Drucke auch Cellulose etc. mit in Lösung übergehen kann, und dass dann die nachherige Einwirkung der Säure zu hohe Stärkemengen ergiebt. Pfeffer wird schon bei $2\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung des Wassers von $2\frac{1}{2}$ Atm. stärkefrei; Zimmt schon bei einstündiger Einwirkung von 2 Atm. Im Pfeffer fand Verf. unter Einhaltung der letzteren Bedingungen 22·3—29·0 Proc. Stärke, nach Zipperer ausgeführt 37·3—45·8 Proc.; bei Holzzimmt 5 Proc. und bei Ceylonzimmt 21·8 Proc. Stärke, nach Zipperer 14·5 Proc. bezw. 23·4 Proc.

Zur Bestimmung des Piperins im Pfeffer extrahirt T. Stevenson (Analyst. **12**, 144) 50 g mit Methylalkohol und digerirt das Extract mit einer kalten Potaschelösung. Das abgeschiedene Piperin wird event. noch aus Alkohol umkrystallisirt und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. 100 g getrockneter Pfeffer enthielt:

Schwarzer Pfeffer	7·14 Proc.	Piperin,	1·44 Proc.	Harz.
„ „ (Trang)	6·62 „	„	0·82 „	„
Weisser „	6·47 „	„	0.69 „	„
Langer „	4·24 „	„	1·16 „	„

J. Campbell Brown (Analyst. **12**, 68) analysirte langen Pfeffer; drei Nummern enthielten:

	Asche	Sand und Asche, unl. in HCl	in 10 Proc. HCl Lösliches.	Stärke und in Zucker überführbare Stoffe	Cellulose	Eiweissstoffe, lösl. in Alkal.	Alkoh. Extract	Aeth. Extract	Stickstoff
1	8·91	1·2	67·83	44·04	15·7	15·47	7·7	5·5	2·1
2	8·98	1·1	68·31	49·34	10·5	17·42	7·6	4·9	2·0
3	9·61	1·5	65·91	44·61	10·7	15·51	10·5	8·6	2·3

E. H. (Z. Nahrungsm. Hyg. **2**, 5) beschreibt die mikroskopischen und einige physikalische Merkmale der im deutschen und österreichischen Handel am häufigsten vorkommenden Pfeffersorten (Malabar-, Tellicherry-, Singapore-, Penang-Pfeffer). Der Inhalt der Harzbehälter im Tellicherry-Pfeffer wird durch conc. Schwefelsäure in einem vorher mit Wasser behandelten Präparate gelblichgrün, bei Malabarpfeffer lichtgelb gefärbt.

Im städt. Laboratorium zu Heilbronn a. N. (Jahresber des Heilbron. Unters.-Amt. 1887, 5) wurden unter 128 Pfefferproben 34 als verfälscht erklärt. Als Fälschungsmittel wurden festgestellt: Kartoffel-, Mais-, Weizen-, Leguminosen- und Palmkernmehl. Zwei besondere als Pfefferzusatz von einer Gewürzmühle in den Handel gebrachte Mischungen bestanden aus Maismehl, Schwarzmehl und Palmkernmehl.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 406.

T. E. Hanausek (Rev. internat. scient. et populaire des falsif. des denrées aliment. **1**, 18) giebt als Substitution für Pfeffer die Matta (Pfeffer, Piment und Zimmt-Matta) an. Die Pfeffermatta ist gemahlene Hirsekleie.

Ueber quantitative Bestimmung von Pfeffermischung von A. W. Stockes (Analyst **12**, 147). Weder die Bestimmung der Nitrate und Nitrite, noch des Piperins (Blyth), noch des Stärkegehaltes (Heisch) ist im Stande, über die Gegenwart fremder Beimengungen Auskunft zu geben, wol aber die Bestimmung der Holzfaser. 1 g gepulverte Substanz wird 5 Min. in einem Kolben zuerst mit 100 cbcm destill. Wasser, dann mit Schwefelsäure (6 cbcm in 50 Wasser) gekocht. Der Rückstand wird nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether getrocknet.

Schwarzer Pfeffer	lieferte	21·0–26·3,	im	Mittel	24·4	Proc.	Holzfaser
Weisser „	„	12·7–13·8	„	„	13·3	„	„
Langer „	„	20·0–22·3	„	„	21·0	„	„
Olivenkerne „	„	62·2–64·2	„	„	62·5	„	„
Reis „	„	0·8– 1·6	„	„	1·0	„	„

Auf Grund seiner Versuche stellt Stockes die Gleichung $x = \frac{100a - 100m}{a - p}$ zur Berechnung der Menge fremder Zusätze auf, worin a = Holzfaser in Olivenkernen, Reis etc., m Holzfaser in trockner Mischung und p in trocknem Pfeffer ist; x bedeutet dann Proc. getrockneten Pfeffers.

Ueber die Verfälschung des Pfeffers mit Paradieskörnern und die Methoden zur Entdeckung berichten H. Unger (Pharm. Z. **32**, 517) und Fabri (Pharm. Centr. **29**, 192). Ersterer gründet eine Reaction auf das Verhalten der conc. H^2SO^4 (Violetfärbung, wahrscheinlich durch Paradol veranlasst), letzterer auf die Anwesenheit von Gerbsäure, die durch Eisenchlorid dunkelgrün-braun gefärbt wird. Auch Th. Sachs (Rep. an. Ch. **7**, 725) hat diese Verfälschung im Heidelberger Pfeffer beobachtet.

J. Campbell Brown (Analyst **12**, 89) führt als öfter gebrauchtes Verfälschungsmittel des Pfeffers die Körner von ***Sorghum vulgare*** an; die Stärkekörner davon zeigen eine der Bohnenstärke ähnliche Structur. Der Wassergehalt zweier Proben betrug 11 Proc.; die wasserfreie Trockensubstanz ergab:

	bei Probe I	bei Probe II		bei Probe I	bei Probe II
Asche	1·31 Proc.	1·69 Proc.	Cellulose . . .	2·56 Proc.	4·19 Proc.
Lösl. in HCl. .	90·70 „	87·80 „	Alkohol. Extract	10·36 „	7·96 „
Stärke	75·20 „	73·00 „	Aether	10·10 „	7·30 „
Albuminoide in Alkali löslich	6·71 „	7·96 „	Stickstoff . . .	1·82 „	1·79 „

Giulio Marpurgo (Z. Nahrungsm. Hyg. **1**, 89) fand in einem gemahlenen Pfeffer 35 Proc. eines Gemisches von Braunkohle, Sand- und Ziegelstaub. Ganze Pfefferkörner enthielten über 20 Proc. eines Mehlteiges.

Paprika. Einen Artikel über die Cultur des Paprikas bringt E. v. Roditzky (Pester Lloyd; Ind. Bl. **25**, 35).

Piment. Hanausek (Z. österr. Apoth. Ver. **25**, 253) schreibt über die Farbstoffkörper im Piment, deren Vorhandensein von Möller bestritten worden ist. Der Farbstoff ist in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich, wird

durch Eisensalze blau, durch Alkalien gelb, durch Essigsäure rubinroth, durch erwärmte Schwefelsäure morgenroth gefärbt.

Safran. Chemisch-pharmakognostische Studien über die Safransorten des Handels liefert G. Kuntze (Diss. Erlangen). Bei 30 Sorten echten Safran betrug der Wassergehalt 8·89—16·8 Proc., der Aschengehalt 4·48 bis 6·9 Proc. (auf lufttrockne Subst. bezogen). Die Asche ist rein weiss, diejenige von *Calendula officinalis* (8·4 Proc.) durch Mangangehalt grün und von *Carthamus tinctoria* (7·85 Proc.) rothbraun gefärbt. Wird der Aschengehalt von 8 Proc. überschritten, so kann man den Safran beanstanden. An Aether giebt Safran 3·5—14·4 Proc. ab (7 Proben bei 24—36 stünd. Extractionsdauer), an Alkohol 46·8—52·4 Proc.

In Wasser lösliche Bestandteile der Asche von	Crocus	Calendula	Carthamus
	59·0 Proc.	51·50 Proc.	33·28 Proc.
In HCl „ „ „ „ „	28·59 „	24·68 „	41·11 „
Unlöslicher Rückstand „ „ „	12·40 „	23·80 „	22·61 „

100 Tle. Reinasche enthalten:	Calendula	Carthamus	Crocus sativ.
SO_4	3·95	6·14	8·54
Cl	8·94	4·91	1·89
K	31·29	—	28·61
Na	7·10	—	6·35
PO_4	0·37	1·99	13·53

Safran wird ausserdem gefälscht mit Honig, Schmirgel, Schwerspath, Kreide bis zu 10, ja 35 Proc.

T. E. Hanausek (Z. Nahrungsm. Hyg. **2**, 19; Rev. internat. scient. et popul. des falsif. des denrées aliment. **1**, 24. 58) hat in einer ihm aus Amsterdam übersandten Safranprobe ein neues vegetabilisches Verfälschungsmittel entdeckt. Der mit diesem versetzte Safran ist mit einem Gemisch von Eosin und Azofarbstoff gefärbt und mit Bariumsulfat beschwert. Verf. beschreibt den anatomischen Bau der verschiedenen fremden Fäden, welche mit der Wurzel einer Papilionacee (bez. mit Wickenkeimlingen) Aehnlichkeit besitzen.

Rietsch und F. Coreil (J. Chim. Pharm. [5] **17**, 301) fanden unter 79 Safranproben 31 mit den Blüten von Carthamus, 3 mit roten Blüten unbekannter Abstammung, 4 mit Sandelholz, 2 mit einem unbekannten Rotholz, 1 mit Curcuma und 1 mit einem Oel verfälscht. Verf. beschreiben die mikroskopischen und chemischen Methoden zur Aufdeckung dieses Betruges.

Th. Weyl (Ber. **21**, 512) hat die Giftigkeit des sog. Safransurrogates (Dinitrokresols) durch Tierversuche nachgewiesen. C. Techmer (Schweiz. W. Pharm. **26**, 436) teilt einen Vergiftungsfall mit, der sich zu Bremerhaven nach dem Genuss von mit Safransurrogat gefärbten Safran zugetragen haben soll. — Auch V. Gerlach (Z. angew. Chem. 1888, 291) konnte die Giftigkeit dieses Farbstoffes durch Tierversuche constatiren.

Macis. T. F. Hanausek (Rev. intern. scient. popul. des falsif. des denr. alim. **1**, 23) berichtet über eine hie und da beobachtete Verfälschung von Macis (*Myristica frangans*) mit anderen Myristica-Arten, denen das charak-

teristische ätherische Oel vollkommen fehlt, und deren Farbstoff in Alkalien mit prachtvoll orangeroter Farbe löslich ist. — Focke (Rep. an. Ch. 7, 344) teilt mit, dass im Ziurek'schen Laboratorium ein garantirt reines Macispulver aus dem Handel untersucht wurde, welches sich später als mit sog. „Bombay-Macis“ [1]) gefälscht erwies.

Es enthielt die „garantirte reine Macis“		Beste Macis.	Muskatnuss
Asche, ...	8·91 Proc.	1·49 Proc.	2·31 Proc.
darunter: Sand	4·56 „	—	—
Fett und Harz, davon . . .	42·32 „	33·95 „	47·00 „
in Alkohol löslich . . .	6·43 „	4·81 „	4·83 „
Kohlehydrate	5·42 „	2·56 „	4·83 „

Anis. C. E. Lochmann (Chem. Ztg. **11** [Rep.] 149) fand in italienischem Anis eine Beimischung von 2·5 Proc. Coniumfrüchte, die sich leicht durch den Geruch nach Coniin beim Uebergiessen von Kali bemerkbar machen.

Vanille. C. Denner (60. Naturf. Vers. 1887. Sect. f. Pharm.) modificirte die Tiemann-Haarmann'sche Methode in der Weise, dass nur 3 g Vanille mit Seesand verrieben, im Soxhlet'schen Apparate extrahirt und dann nach Angabe der Genannten behandelt werden. Die Menge des Disulfits wird verringert und die schweflige Säure durch Kohlensäure verdrängt.

Senf. Ueber eine neue Verfälschung des weissen Senfes berichtet C. O. Harz (Botan. Centrbl. 8, 249 und Oesterr. Ap. Z. 1887. 435, 451 u. 467); u. z. mit Samen, die den anatomischen Merkmalen nach sehr der *Brassica Rapa L.* ähneln. Verf. bezeichnet die Beimengung vorläufig als *Brassica iberifolia*. Der falsche weisse Senf giebt gepulvert mit Wasser sofort einen starken Senfölgeruch, was beim echten Senf nicht der Fall ist.

Wein fand in diesem Surrogate:

Wasser	6·02 Proc.	Holzfaser . .	9·54 Proc.	
Eiweiss-Substanz .	22·76 „	Asche	4·12 „	
Fett und Oel . .	45·14 „	Gesamt-N . .	3·64 „	(Eiweiss und Myrosin)
Als Eiweiss gebundener Stickstoff			3·24 „	
In Alkohol löslichen Stickstoff			0·40 Proc.	(Myrosinsäure, Sinapin).

Die Methoden der Bestimmung des ätherischen Senföls werden in D. Amer. Apoth. Z. (**18**, 78) besprochen.

Nach Hassal (Rev. intern. scient. popul. des falsif. des denr. alim. **1**, 53) kommen in England Verfälschungen des Senfes mit Mehl und Färbungen mit Curcuma vor. — Der Stärkemehlgehalt von 5 von R. C. Werner (Amer. Pharm. J. **6**; Pharm. Centr. **28**, 460) untersuchten Senfproben betrug 0 bis 3 Proc., der Aschengehalt 4·5—6·0 Proc.

13. Conservirung, Zubereitung von Nahrungsmitteln.

Um Früchte haltbar zu machen, reibt Krietsch (D. P. 39223) dieselben bei feuchter Wärme unter allmäliger Steigerung der Hitze auf 87·5° aneinander.

Schweissinger (Pharm. Centr. **28**, 63) fand ein Mittel, das zur Conservirung von Früchten verkauft wurde, bestehend aus Kochsalz, Salicylsäure, Borax zu gleichen Teilen, 25 Tln. Glycerin und etwa 70 Tln. Wasser.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 417.

Th. Sachs (Rev. scient. intern. et popul. des fals. des denr. alim. **1**, 91) fand im conservirten Spargel 0·0709 g Zinnoxyd (in 29 Stangen) u. z. enthielten die 12 randständigen Spargel 0·0366 g und die 17 mittelständigen 0·0343 g. In der Brühe war kein Zinn vorhanden. — Leo Liebermann (ebenda **1**, 61) rät davon ab saure Speisen in verzinnten Gefässen aufzubewahren, indem er nachwies, dass selbst 1 proc. Essigsäure Zinn zu lösen vermag.

Emil Ungar und Guido Bodländer (Z. Hyg. **2**, 241) haben Versuche über die toxischen Wirkungen des Zinns mit besonderer Berücksichtigung der durch den Gebrauch verzinnter Conservebüchsen der Gesundheit drohenden Gefahren angestellt.

Th. Riefenstahl (D. P. 41981) hat einen „Bacillensicheren Kapselverschluss für Conservebüchsen" construirt. Derselbe besteht aus 2 concentrischen Cylindermänteln, welche an einem gemeinsamen Deckel befestigt sind. Diese mit Doppelwandung versehene Kapsel wird derart auf die in einen geradwandigen Behälter eingesetzte Conservebüchse aufgefügt, dass der innere Cylindermantel des Kapselverschlusses sich zwischen die Conservebüchse und den Behälter derselben einschiebt, der äussere Mantel dagegen sich darüber schiebt. So geschlossen wird das Ganze der Siedhitze des Wassers ausgesetzt und so conservirt.

Zum Nachweis von Hydronaphtol (β-Naphtol), das als Conservirungsmittel für Nahrungsmittel empfohlen wird, zieht A. L. Bebbe (Analyst. **13**, 52) die Suhstanz mit Aether aus, dampft diesen ein, nimmt den Rückstand mit heissem Wasser auf, setzt Ammoniak hinzu, säuert nach dem Erkalten mit Salpetersäure eben an und fügt Nitratlösung zu, wodurch eine schön rote Färbung entsteht. Man kann noch 0·01 Proc. Naphtol nach diesem Verfahren erkennen

Van Hamel-Roos (Rev. intern. scient. et pop. des falsif. des denr. alim. **1**, 31) hat Versuche über die physiologische Wirkungen des Nickelacetates mit Rücksicht auf den Gebrauch dieses Metalles für Küchengeräte angestellt.

B. Proskauer.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Kaffee, rohem	1 018 334	259	1 236 305	255
„ Cacao in Bohnen	42 969	6	36 880	19
„ Thee	19 133	67	17 826	66
„ Butter, auch künstlicher . . .	45 524	146 605	51 190	123 041
„ Arrac, Cognac, Rum, Franzbranntwein	67 183	997	42 243	1 138
„ Spiritus, roh und raffinirt (Sprit)	1 167	532 200	1 110	745 880
„ vorstehend nicht genannten Branntwein	4 909	48 947	3 554	18 873

XXXIV. Düngemittel, Abfälle, Desinfection.

Phosphatdünger. Zahlreiche Düngungsversuche sind auch in diesem Jahre wieder mit Thomasschlackenmehl angestellt worden, welche die günstige Wirkung desselben meistens bestätigten, so dass man in Zukunft von einem Aufschliessen und Präcipitiren desselben wohl gänzlich absehen und nur auf eine möglichst vollkommene Feinmahlung derselben sehen wird. Interessante Versuche stellte Fletcher (Chem. N. **54**, 6) nach dieser Richtung hin über die Löslichkeit der in Thomasschlacke enthaltenen Phosphorsäure an. Von einer Schlacke, die 18·658 Proc. Phosphorsäure enthielt, wurden je 10 g mit 100 cbcm des Lösungsmittels 2 Stunden in Berührung gelassen: Filtrirtes Quellwasser brachte 1·469 Proc. Phosphorsäure in Lösung. Moorwasser (10 g lufttrockener Moor war mit Wasser eine Stunde lang ausgekocht und die Lösung auf 1 l verdünnt) löste 2·236 Proc. Normal-Sodalösung, wie sie zum Titriren gebraucht wird, löste 2·556 Proc., Normal-Essigsäure 4·217 Proc., Ammoniumcitrat 6·39 Proc. und gesättigte Ammoniumoxalatlösung 11·5 Proc. Da die organischen Säuren stark lösend wirken, so schliesst Fletcher, dass die Thomasschlacke in Berührung mit den organischen Stoffen des Bodens leicht assimilirbar für die Pflanzen wird. König (CBl. Agric. Ch. **16**, 785) empfiehlt Vorsicht beim Ankauf von Phosphatmehl. Eine von ihm untersuchte Probe enthielt 46·66 Proc. Kalk und 0 Proc. (!) Phosphorsäure. Ebenso werden die Ansprüche, welche an den Feinmehlgehalt der Schlacke gestellt werden, nicht selten getäuscht; derselbe wechselt sogar oft beträchtlich in ein und derselben Lieferung. — Die Thatsache, dass die Wirkung des Thomasphosphats besonders auf kalkarmen Böden hervortritt, hat mehrfach dazu geführt, in dem Phosphatmehl nicht die Phosphorsäure, sondern den Aetzkalk als treibende Kraft zu betrachten; dem gegenüber beweisen die Versuche von Jensch (Chem. Ind. **10**, 507), dass die augenfällige Wirksamkeit des Thomasschlackenmehles seiner Phosphorsäureverbindung, dem Tetracalciumphosphat zu verdanken ist, wenngleich dem Phosphatätzkalk eine gewisse Düngewirkung nicht abzusprechen ist.

Märcker (Magdb. Z. 1886, 137) verlangt für Thomasschlackenmehl die von den Versuchsstationen anerkannte Pulverung mit 75 Proc. Feinmehl, verwirft dagegen eine solche von 67 Proc., da sich der Wirkungswert derselben auf nur 35 Proc. von dem der wasserlöslichen Phosphorsäure stellen würde; demnach kostete 1 Proc. wirksamer Phosphorsäure 30 Pfg., ist mithin viel teurer, als die wasserlösliche Phosphorsäure. Nach Meyer, (D. landw. P. **14**, 455) verloren Mischungen von phosphorsaurem Ammoniak und Thomasmehl selbst nach monatelangem Stehen keinen Stickstoff. Knochenkohlensuperphosphat und Thomasmehl verlor stark an wasserlöslicher Phosphorsäure, so dass das gänzliche Zurückgehen derselben in dieser Mischung nur eine Frage der Zeit ist. Auch bei Doppelsuperphosphat und Thomasmehl ging die wasserlösliche Phosphorsäure stark zurück, doch scheint

schliesslich bei 50 Proc. kein weiteres Zurückgehen mehr stattzufinden, was seinen Grund in dem Gehalt des Doppelsuperphosphats an ungebundener Phosphorsäure haben mag, welche einen Teil des Kalks oder Eisenoxyds unschädlich macht. Von den zwei verschiedenen Thomasmehlen, einem kalkreichen mit 67 Proc. Feinmehl, 21 Proc. Phosphorsäure, 10 Proc. Eisen, 49 Proc. Kalk und einem eisenreichen mit 88 Proc. Feinmehl, 17 Proc. Phosphorsäure, 13 Proc. Eisen und 38 Proc. Kalk, welche den Versuchen Meyer's zu Grunde lagen, bewirkte das letztere in Mischung mit saurem Ammoniumphosphat ein Zurückgehen der Phosphorsäure, während im ersteren eine nicht unerhebliche Menge Phosphorsäure unter dem Einflusse des Ammoniumphosphats wasserlöslich wurde. Die Oxyde des Eisens wirken hierbei wahrscheinlich präcipitirend auf die wasserlösliche Phosphorsäure, während der Kalkgehalt hier weniger in Betracht kommt, wonach also das Mischen von Thomasmehl mit phosphorsaurem Ammoniak um so empfehlenswerter wäre, je geringer der Eisengehalt des ersteren ist. — Behufs gleichmässiger Verteilung des Phosphatmehles auf der Ackerfläche empfiehlt Rusche (Magd. Z. 1887, 32) dasselbe vor dem Ausstreuen etwas mit Wasser anzufeuchten, etwa 100 kg mit 6 l Wasser. — Holdefleiss (Feierabend des Landw. 17, No. 13) giebt ausführliche Regeln für die Anwendung der Thomasschlacke und der Superphosphate. Am besten hat sich das Thomasmehl auf geringen moosigen Wiesen in Mischung mit Kainit, Carnallit oder ähnlichem Kalisalz bewährt: Superphosphate sollen niemals als Kopfdünger, sondern eingeeggt oder eingepflügt gegeben werden.

Voegel (Rep. an. Ch. 7. 467) führt den Mindergehalt an Phosphorsäure des sogenannten Grobmehls gegenüber dem Feinmehl der Thomasschlacke auf einen Gehalt metallichen Eisens, welches sich immer in dem schliesslich im Achatmörser zerkleinerten Grobmehl vorfindet, zurück. Die Minderwertigkeit des Grobmehls beruht ausserdem auf der grösseren Widerstandskraft, welche dieses Phosphat in seinen grossen Stücken der auflösenden Wirkung der Bodenflüssigkeit entgegensetzt, und nicht etwa darin, dass in ihm die Phosphorsäure in einer andern, weniger wirksamen Form enthalten sei, als im Feinmehl; hiermit soll nicht bestritten sein, dass die Phosphorsäure in der Schlacke in verschiedenen Modificationen vorhanden ist, von welchen aber anzunehmen ist, dass ihre Verteilung im Grobmehl und Feinmehl ziemlich die gleiche ist. — Otto (Z. chem. Ind. 2, 207) untersuchte die wasserlöslichen Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten: saurer phosphorsaurer Kalk, saures phosphorsaures Eisenoxyd, saure phosphorsaure Thonerde, die seltnere saure phosphorsaure Magnesia und das saure phosphorsaure Manganoxydul. Entgegen der Ansicht von Erlenmeyer fand Otto, dass der saure phosphorsaure Kalk weder schwer löslich in Wasser gewöhnlicher Temperatur ist, noch in solchen Lösungen sich zersetzt; erst beim Erhitzen der Lösung tritt Zersetzung in $CaHPO^4$ und in freie Phosphorsäure ein. Bei Behandlung der Superphosphate mit Wasser gehen bei Abwesenheit von Eisenphosphat, phosphorsaurer Kalk, Thonerde, Mangan

und Magnesia unzersetzt in Lösung. Ist dagegen im Superphosphat saures phosphorsaures Eisen enthalten, so findet durch Lösungswasser nicht nur eine Abscheidung von phosphorsaurem Eisen statt, sondern durch letzteres wird auch ein Teil des sauren Calciumphosphats zersetzt. Das saure Thonerdephosphat bleibt unverändert. — Wenn Kalkphosphate mit Schwefelsäure behandelt werden, so entsteht neben fast unlöslichem Calciumsulfat lösliches Monocalciumphosphat. Um einen Teil der Schwefelsäure nützlicher zu verwenden, combinirt Solvay (E. P. 8723/1886) die Fabrikation des Superphosphats mit der von Ammoniaksalzen. Man lässt Ammoniak auf das Monocalciumphosphat einwirken, wobei Dicalciumphosphat und Ammoniumphosphat entstehen, beides Salze von hohem Agriculturwert. Wenn man alle Phosphorsäure an Ammoniak binden will, so wird das Dicalciumphosphat wiederum mit Schwefelsäure behandelt. Man kann noch mehr Ammoniak in das Endproduct einführen, da ja Calciumsulfat sich mit Ammoniumcarbonat umsetzt. — Merck & Co. (D. P. 39548) stellen sulfophosphorsaure Salze des Kaliums und Natriums zu Düngezwecken dar. Phosphorsäure, deren Gehalt 50 bis 53 Proc. Phosporsäureanhydrid entspricht, wird bis zum Siedepunkt (150° C.) erhitzt. In diese heisse Säure wird neutrales Ammoniumsulfat bezw. Kaliumsulfat im trockenen und gepulverten Zustande eingetragen. Bei dieser Temperatur wird das Gemisch so lange erhalten, bis die erst dickflüssige Masse ganz dünnflüssig geworden ist, worauf sie auf Platten gegossen wird, von welchen die erstarrten Salzkuchen abgehoben werden.

Stickstoffdünger. a) natürlicher. Nach Versuchen von Andrae (D. landw. Pr. 84, 159) sind die Verluste, welche das Aufbringen des Stalldüngers auf gefrorenen Boden herbeiführen kann, ganz erhebliche, so dass es sich wohl empfehlen möchte, die von Andrae nur in ganz roher Weise ausgeführten Versuche mit grösserer Genauigkeit zu wiederholen. — König hat eine preisgekrönte Arbeit über den Kreislauf des Stickstoffs und seine Bedeutung für den Landwirt in neuer bedeutend erweiterter Auflage unter dem Titel „Wie kann der Landwirt den Stickstoffvorrat in seiner Wirtschaft erhalten und vermehren" (Berlin, Parey, 1887) erscheinen lassen. Die Schrift zerfällt in zwei Hauptabschnitte, deren erster von den Vorgängen handelt, durch welche resp. bei welchen freier Stickstoff in gebundenen Stickstoff übergeht, und deren zweiter den entgegengesetzten Process, die Entwickelung von freiem und gebundenem Stickstoff bespricht. Bei dem sehr umfangreichen Material, welches eine kurze Wiedergabe nicht gestattet, seien nur die Maassregeln genannt, welche König den Landwirten zur möglichsten Vermeidung von Stickstoffverlusten vorschlägt; dieselben sind: 1. Ein thunlichst umfangreicher Anbau von Papilionaceen; 2. Eine thunlichst umfangreiche Benutzung des Bach- und Flusswassers zur Berieselung von Wiesen; 3. Eine rationelle Behandlung des Stallmistes und sonstiger der Fäulnis zu unterwerfender stickstoffhaltiger Düngemittel; 4. Eine zweckmässige, d. h. weder eine zu geringe noch zu starke Lüftung des Bodens.

Wagner (Z. landw. Ver. Grossh. Hessen 1887, No. 36, 37, 38 und 47) stellt als Ergebnis einer Reihe von Versuchen über die Düngung der Winterhalmfrüchte folgende Sätze betreffend die Verwendung und Verwertung des Stickstoffs als Dünger auf: 1. Der Stickstoff soll den Pflanzen genau zugemessen werden, die Phosphorsäure und das Kali aber nicht; 2. Phosphorsäure und Kali sind den Culturpflanzen im Ueberfluss zu bieten, damit der dargereichte Stickstoff zu seiner vollen Wirkung gelangt; 3. Der Stickstoff soll den Pflanzen nicht in der Gesamtmenge bereits im Herbst geboten werden, damit nicht der im Herbst unverarbeitet gebliebene Teil desselben durch allzu tiefe Versickerung verloren gehe; 4. Je 100 kg Chilisalpeter erzeugen

bei	Weizen	. .	350 kg	Körner	und	500 kg	Stroh
„	Roggen	. .	350 „	„	„	850 „	„
„	Gerste	. .	420 „	„	„	600 „	„
„	Hafer	. . .	330 „	„	„	580 „	„

In Betreff der Bestellung des Ackers mit Gründüngungspflanzen, durch welche derselbe mit organischem, aus billigsten Quellen zu beziehendem Stickstoff bereichert werden kann, insbesondere falls die betreffende Pflanze vorher eine Stickstoffsalzdüngung erhalten hat, ist zu bedenken, ob nicht die Stickstoffverluste bei Ueberführung des Salpeterstickstoffs in organischen Stickstoff und die Rückverwandlung des letzteren in Ammoniak und Salpetersäure so gross sind, dass sie die Vorteile der indirecten Anwendung der Stickstoffsalze überwiegen. — Nach Schultz (J. f. Landw. **35**, 17) eignen sich ein- und zweijährige Leguminosen vorzüglich zum Ansammeln des Stickstoffs, welcher durch nachfolgenden Roggen oder Hafer mit gleichzeitiger Kainit- und Phosphatdüngung am besten aufgebraucht wird. Um unterirdische Stickstoffverluste des Stalldüngers, d. h. solche, welche erst nach Einverleibung in den Boden eintreten, zu verhindern, streute Schultz auf die Pflugfurche des mittelst Doppelfurche untergepflügten Düngers, Mergel oder Kalk möglichst frühe auf, um den Atmosphärilien Zeit zur Lösung desselben zu geben. Die Saatbestellung mischt sodann Boden und Kalk; das folgende Hacken führt dem Boden Wärme und Feuchtigkeit zu, wodurch eine reichliche Salpeterbildung der stickstoffhaltigen Teile des Stallmistes erzielt wird. In Betreff der oberirdischen Behandlung des Stalldüngers empfiehlt sich behufs Verhütung von Stickstoffverlusten das Einstreuen von Kainit in den Stall wobei jedoch der Kainit in den Monaten Januar bis März vorteilhaft durch Torfmull oder Superphosphatgyps ersetzt wird, um einer Verminderung des Stärkegehalts in den zu düngenden Kartoffeln vorzubeugen. Um Entzündungen des Euters der Kühe durch directe Berührung mit dem Kainit zu verhindern, erhält derselbe eine dünne Lage Stroh als Deckschicht. Menschliche Excremente werden mit Torfmull, der mit Kainit und Thomasschlackenmehl vermengt ist, durchschichtet, um sie in eine transportable und ausstreubare Form zu bringen. — Dietzell (CBl. Agric. Ch. **17**, 168) empfiehlt den Stickstoffverlust des Stalldüngers durch einen Zusatz von Superphosphat zu verhindern; ebenso soll man zur Jauche

einen Zusatz von Phosphorsäure geben und zwar in Form einer durch Auslaugen von Superphosphat erhaltenen Lösung.

Nach v. Lippmann (D. Zuckerind. **12**, 367) sind Gemische von Chilisalpeter und Superphosphaten für Rübendüngung vorsichtig zu behandeln, da beim längeren Aufschichten derselben in Haufen oder Säcken die Säuren des Superphosphats auf die Nitrate zersetzend einwirken, wodurch innerhalb 4—6 Wochen eine Abnahme des Nitratstickstoffes bis auf die Hälfte und mehr des ursprünglichen stattfinden kann. — Nach wiederholten Versuchen Fleischer's (Mitt. V. Moorc. **5**, 285) ist der unter Benutzung von Torfstreu erhaltene Stalldünger weit reicher an löslichen Stickstoffverbindungen als der Strohstreudünger; der leicht lösliche Stickstoff rührt ausschliesslich aus den tierischen Ausscheidungen her, worin er hauptsächlich als flüchtiges Ammoniumcarbonat, welches durch die Torfstreu am Entweichen gehindert wird, enthalten ist. Auch in seiner Wirkung, namentlich in leichteren Bodenarten, übertrifft der Torfstreudünger den Strohstreudünger erheblich; für schwerere Bodenarten ist diese Frage der Düngerwirkung des Torfstreudüngers bisher noch nicht mit dieser Sicherheit entschieden. Neuhauss (D. landw. Pr. **14**, 103) empfiehlt den Torf zur Compostirung des Düngers auf der Dungstätte (nicht im Stall) namentlich zur Verbilligung der Düngungskosten. — Als neues und practisches Streumaterial empfiehlt Fischbach (Württemb. Wochenbl. Landw. 1887, No. 44) die Holzwolle; bei grosser Billigkeit besitzt dieselbe grosse Aufnahmefähigkeit für Jauche, bietet eine warme und weiche Lagerstatt und in ihren Verwesungsproducten selbst einen leicht assimilirbaren Dünger. Eine Holzwollmaschine von Kirchner & Co. in Leipzig zum Preise von 650 ℳ liefert die Streu für 80 Stück Vieh; für Pferdeställe zieht auch v. Hofacker (ebenda No. 46) die Holzwolle der Strohstreu aus den obigen Gründen vor.

Heiden (Pommritz) (Sächs. landw. Z. **35**, No. 2) schlägt zur Bindung des Ammoniaks der Jauche phosphorsäurehaltige Schwefelsäure vor, da ohne einen soclhen Zusatz, durch Verdunsten des kohlensauren Ammoniaks, in welcher Form die Hauptmenge des Stickstoffs in der Jauche vorhanden ist, namentlich im Sommer, grosse Verluste an Stickstoff entstehen. Wolf (ebenda No. 45) giesst zu demselben Zweck auf die Jauche in der Grube eine Oelschicht auf; als besonders geeignet empfiehlt er das billige Harzöl. Der Harn zersetzt sich unter der Oeldecke stetig, indem der in gebundener und organischer Form vorhandene Stickstoff in die Form von freiem Ammoniak übergeführt wird; letzteres wird aber durch die Oeldecke am Entweichen verhindert.

b) künstlicher. Petermann mischt schwefelsaures Ammoniak sowie Chilisalpeter mit der Hälfte oder $^2/_3$ ihres Gewichtes Gyps, um ein gleichmässiges Ausstreuen zu erreichen. Die Stickstoffverluste aus Mischungen von Chilisalpeter und Superphosphat (s. oben, v. Lippmann), auf welche zuerst von Andouard (C. r. **104**, 583) aufmerksam gemacht wurde, entstehen nach Petermann (Z. Zuckerind. **37**, 456) durch Einwirkung der freien Schwefel-

säure, welche zuweilen in schlecht dargestellten teigigen und Eisenvitriol enthaltenden Superphosphaten enthalten ist; die dadurch freigemachte Salpetersäure wird durch organische Stoffe oder durch Eisenoxydulsalz zu salpetriger Säure reducirt. Dagegen treten bei gut dargestellten und an trockenem Orte aufbewahrten Düngegemischen der genannten Art Stickstoffverluste nicht ein. Güssefeld (Chem. Z. **11**, 591) hat sich gleichzeitig mit den Andouard'schen Beobachtungen beschäftigt, erkennt denselben aber ebenfalls keine allgemeine Tragweite zu, indem er bei seinen Versuchen zu gleichen Resultaten wie Petermann kommt. — Holdefleiss (Feierabend des Landw. **17**, 2) giebt ausführliche Vorschriften betreffs der Anwendung von Chilisalpeter und schwefelsaurem Ammoniak für die einzelnen Feldfrüchte. — Wagner (CBl. Agric. Ch. **17**, 78) liefert wertvolle Beiträge zur Düngerlehre durch eine ausführliche Abhandlung über die Steigerung der Bodenerträge durch rationelle Stickstoffdüngung. — Klien (CBl. Agric. Ch. **17**, 166) hat vergleichende Versuche über die Wirkung und den Wert des Stickstoffs im Chilisalpeter und im schwefelsauren Ammoniak angestellt, welche indessen bei der Verschiedenheit der Versuchsparzellen und der Witterungsverhältnisse einen sichern Schluss nicht gestatten. — Neuffer (Chem. Z. **11**, 399) bespricht einen Fall, dass Gerste infolge reichlicher Düngung mit Chilisalpeter und des dadurch erzeugten hohen Proteïngehaltes als zum Brauen gänzlich untauglich sich erwies; es ist dies nicht überraschend, da schon vor dem Bekanntwerden des Chilisalpeters als Düngemittel die mit Schafpförch gedüngte Gerste bei den Bierbrauern verpönt war. Braugerste ist also jedenfalls nicht mit Chilisalpeter zu düngen. — Zur Darstellung einer stickstoffhaltigen Düngemittels werden nach Rohrkrämer & Sohn (D. P. 40360) tierische Abfälle aller Art, unter Zusatz von Schwefelsäure in Bassins erhitzt. Zur Beschleunigung der Zersetzung wird nach geraumer Zeit Chilisalpeter zugesetzt, wodurch einerseits die Masse stickstoffreicher gemacht wird, andererseits sich Salpetersäure bildet, welche in Verbindung mit der vorhandenen Schwefelsäure eine äusserst energische Zersetzung bewirkt. Sobald die Masse eine breiartige Consistenz erlangt hat, wird schwefelsaures Ammoniak hinzugefügt behufs Beförderung des Zersetzungsprocesses und Vermehrung des Stickstoffgehaltes. Die so erhaltene stickstoff- und phosphorreiche Masse wird schliesslich mit Knochenmehl, Torf oder ähnlichen, den Zweck derselben als Dünger fördernden Trockensubstanzen überstreut und durchgearbeitet, bis die Consistenz des Productes eine derartige ist, dass es sich leicht streuen lässt. — Zur Herstellung eines Fällungsmittels für Kunstdüngerbereitung wird nach Regener (D. P. 42071 Zus. zu 29564) Pflanzenfaser, Cellulose, Torf, Mist, Papierabfälle u. dgl.) anstatt mit Kalk, wie früher angegeben ist, mit starken Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure behandelt und dadurch in eine naufgequollenen gelatinösen Zustand übergeführt. Die Benutzung dieses Fällungsmittels kann stattfinden neben einem vorangehenden oder nachfolgenden Zusatz von Kalk. Die freie Säure im Fällungsmittel kann auch durch Magnesia-,

Thonerde-, Eisen- und Manganpräparate neutralisirt werden. Gleichzeitig mit demselben können auch Oxydations- oder Reductionsmittel wie Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd, Brom, Chlor, unterchlorige Säure und deren Salze oder schweflige Säure, unterschweflige Säure und deren Salze zur Desinfection und Geruchlosmachung der betreffenden Flüssigkeiten angewendet werden.

Knochenmehl. Cohn (Landbote 8, No. 21) empfiehlt bei der Fermentirung von Knochenmehl mittelst Jauche unter Mischung mit Torfmull oder Sägespänen einen Zusatz von Gyps, Kainit oder Kieserit, um dadurch dem Verlust von Stickstoff möglichst vorzubeugen. Die Zubereitung des Knochenmulls in der von Cohn näher angegebenen Weise erfolgt am besten vier Wochen vor der Verwendung und empfiehlt sich dabei immer ein flaches Unterpflügen des Düngemittels.

Kalidünger. Cohn (Landbote 7, No. 35) empfiehlt Kainit und Carnallit zur Conservirung des Düngers; namentlich eignet sich der billigere Carnallit zum Einstreuen in die Ställe behufs Bindung des flüchtigen kohlensauren Ammoniaks in gleicher Weise wie der teuere Kainit (s. oben.) — Quasthoff (D. Landw. Pr. 14, 213) hält die Zuführung von schwefelsaurem Kali im natürlichen Zustande (Kainit) in grösseren Mengen für den Acker schädlich, indem selbst für grössere Schwefelsäureverbraucher wie Raps und Mais eine Beeinträchtigung des Pflanzenwachstums erfolgt; es wird sich daher eine Beigabe von Kalk zur Vergypsung der Schwefelsäure des Kalis sehr empfehlen, auch eine solche von Phosphorsäure ist stets notwendig. — Einem Düngungsversuche in Essen bei Asendorf (CBl Agric. Ch. 16, 859) zufolge scheint Kainit das Zerfressen des Hafers durch den Drahtwurm (Larve von *Agriotes lineatus*, Saat-Schnellkäfer) in erheblichem Grade zu behindern.

Gewerbliche und städtische Abfallstoffe. Nach Versuchen der landwirtschaftlichen Gesellschaft zu Bafloo, Holland, über die Verwendbarkeit des Gaskalkes als Dünger eignet sich derselbe vorzugsweise zur Düngung feuchter, saurer, thoniger sowie leichter sandiger Boden; bie beste Menge ist 140 bis 260 hl auf das Hektar. Der Erfolg bestand in der Lockerung des Bodens; die dichten feuchten Böden wurden durchlässig und erhärteten nicht mehr an der Oberfläche, die dichten Schollen sind verschwunden. Die sandigen Böden dagegen sind fester geworden und halten das Wasser besser zurück; die Bearbeitung der schweren Böden ist eine leichtere.

Griffiths (Chem. N. 52, 315) wandte mit grossem Erfolg Eisenvitriol auf Wiesen als Moos vertilgenden Dünger an; gleichzeitig hiermit angestellte Düngungsversuche mit Eisenvitriol lassen denselben in Uebereinstimmung mit früheren Versuchen G's[1]) als vorteilhaften Zusatz zu gewöhnlichem Felddünger erscheinen. — Die Mannheimer-Obertürkheimer Oelfabrik bringt ein Oelkuchen-Düngemehl (Württemb. Wochenbl. Landw. 1887, No. 14) in feiner Mahlung mit garantirt 5 Proc. Stickstoff, 2 Proc. Phosphorsäure und 1 Proc.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 340.

Kali in den Handel. Dasselbe ist als Viehfutter wegen der in ihm enthaltenen, wahrscheinlich von der Fettextraction herrührenden schädlichen Stoffe (namentlich Schwefelkohlenstoff, Benzol u. dgl.) nicht verwertbar; da sein Preis ein mässiger (5·50 ℳ pro Doppelcentner) ist, so empfiehlt sich das Oelkuchenmehl als ein wertvoller stickstofffliefernder Beidünger. Die von der Saline Sulz in Württemberg als Düngemittel in den Handel gebrachte Hallerde (ebenda Nr. 9) enthält 18·37 Proc. Thon; 4·75 Proc. Eisenoxyd; 42·25 Proc. schwefelsauren Kalk; 8·64 Proc. kohlensauren Kalk; 11·95 Proc. kohlensaure Magnesia; 2·21 Proc. Chlornatrium und 1·94 Proc. Wasser. Dieselbe wird dem gewöhnlichen Düngergyps selbst an Orten, wo derselbe billiger zu beschaffen ist, entschieden vorgezogen. Kuntze (CBl. Agric. Ch. **16**, 227) verwendet die Abfalllauge von der Strontian-Melasse-Entzuckerung entweder direct, oder in eingedicktem Zustand in Mischung mit Torfmull oder mit Schlammerde aus den Klärbassins compostirt als erfolgreichen Dünger. Mit Vorteil lassen sich auch grosse Strohmengen durch Uebergiessen mit der heissen Lauge in 4—6 Wochen in Dünger verwandeln.

Strassenabraum, ein Gemisch des geriebenen Gesteins mit den tierischen Auswürfen ist ein sehr beliebtes Material zur Compostbereitung. Wolff (Hohenheim) (Württ. Wochbl. Landw. 1887, 183) fand den Gehalt an Stickstoff in drei verschiedenen Sorten Schlamm von Strassen, die mit Basalt und Porphyr beschüttet waren, ziemlich gering, dagegen einen bemerkenswerten Gehalt von Phosphorsäure auch in Salzsäure lösliches Kali. Am wirksamsten wird ein solcher Strassenschlamm in physikalischer Hinsicht auf zähen Lehmboden, in chemischer Hinsicht auf stark humosen und etwas sauren Boden sein; am besten eignet er sich zur Bereitung eines kräftigen Compostdüngers. — Stutzer (Bonn), (Zschr. landw. Ver. Rheinpr. **55**, Nr. 31), untersuchte die Fäcalstoffe einiger grösserer Städte der Rheinprovinz; hiernach würde sich ein gut gewählter Handelsdünger immer noch bedeutend billiger stellen, als derjenige der städtischen Latrinen. — Zum Geruchlosmachen des Inhalts von Abzugskanälen, Cloaken u. s. w. und der denselben entsteigenden Gase bringt Reeves, D. P. 43251, über den Ventilationsschacht des Kanals etc. innerhalb eines geschlossenen Aufsatzrohres einen Behälter mit Schwefelsäure und einen solchen mit Wasser an, in welch letzteren sich durchlochte Auslaugekästen mit Permanganat befinden. Die in letzterem erhaltene Permanganatlösung fliesst in kleine Schalen, welche an der Mündung des Ventilationsschachtes auf dem Boden des obengenannten Aufsatzrohres placirt sind und in welche gleichzeitig Schwefelsäure aus dem genannten Reservoir einfliesst; der entwickelte Sauerstoff soll die Abwässergase zerstören, während die aus den Schalen abfliessende Mischung in den Abwässerkanal behufs Desinfection derselben gelangt.

Abwässergase will Fewson (D. P. 40427) dadurch zersetzen, dass er dieselben im Zickzackwege durch einen geschlossenen Apparat, durch welchen der elektrische Strom geleitet wird, hindurchführt.

Magnesiakohle (s. S. 147) dient nach Bohlig und Heyne zur Abwässerreinigung. Jolles (D. R. 41348) benutzt zu gleichem Zweck das mangansaure Blei; dasselbe wird dabei zu manganigsaurem Blei reducirt, welches wie das Manganat vollständig unlöslich ist. Durch Erhitzen an der Luft oder unter Mitwirkung überhitzten Wasserdampfs wird dasselbe wieder in mangansaures Blei verwandelt.

Analytisches. Das Ackerbauministerium der Ver. Staaten veröffentlicht die für 1887/88 festgesetzten officiellen Untersuchungsverfahren bei Düngeranalysen (Z. ang. Ch. **1**, 88).

1) **Phosphorsäurebestimmung.** Mohr (Rep. an. Ch. **7**, 279) schliesst Phosphate und Thomasschlacken (2 g) nach dem Vorschlage von Albert in Biebrich mit Schwefelsäure (5·6 cbcm von 66° B auf 0·5 l) durch wiederholtes Zerreiben im Mörser und Abschlämmen in ein 100 cbcm-Glas, bis alles in das Messglas gespült ist, auf. Man schüttelt öfters um, und nach einer Stunde ist die Zersetzung vollendet. 10 cbcm dieser filtrirten Lösung, entsprechend 0·2 Substanz werden mit einer 1procentigen Lösung von Ferrocyankalium so lange versetzt, bis das Eisen ausgefällt ist und ein Tropfen der Flüssigkeit mit essigsaurem Uran eine leichte Rötung giebt, dann setzt man essigsaures Natron zu und titrirt mit Uranlösung in bekannter Weise. Beyer (Rep. an. Ch. **7**, 327) hat die Petermann'sche und die Wagner'sche Methode zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure unter Anwendung auf verschiedene Phosphate einer eingehenden Prüfung unterzogen, deren Resultat in folgenden Sätzen zusammengefasst ist: 1. Die Petermann'sche Methode giebt bei Superphosphaten unter allen Umständen höhere Resultate als die Wagner'sche. 2. Bei Superphosphaten mit geringem Eisenoxyd- und Thonerdegehalt sind die Differenzen zwischen den beiden Methoden kurz nach der Aufschliessung nicht so bedeutend, dagegen nimmt schon nach 8 Tagen der Gehalt an löslicher Phosphorsäure nach Wagner, gleichzeitig mit der wasserlöslichen, in der Weise ab, dass von 10 0Tln. von nach Wagner löslich gewesener Phosphorsäure ca. 17 Tle. unlöslich geworden sind. Bei Anwendung grösserer Säuremengen ist dieser Rückgang in den ersten 8 Tagen unbedeutender, als bei Anwendung geringerer Mengen, wird aber nach 14 Tagen ein gleich grosser. Von da ab findet weder in der wasserlöslichen, noch in der nach Wagner löslichen Phosphorsäure eine weitere Veränderung statt. Die Bestimmungen nach Petermann in diesen Superphosphaten lassen nur eine verhältnismässig geringe Abnahme der nach dieser Methode zu findenden aufgeschlossenen Phosphorsäure erkennen. 3. Bei Superphosphaten von hohem Eisenoxyd- und Thonerdegehalt findet man schon kurze Zeit nach der Aufschliessung zwischen beiden Methoden ganz wesentliche Differenzen. Dieselben werden aber immer grösser, wenn die Fabrikate lagern. Auch hier bleiben die Zahlen nach Petermann fast absolut constant, während nach Wagner ebenso wie bei der wasserlöslichen Phosphorsäure eine ganz wesentliche Abnahme stattfindet.

Brunnemann (Chem. Z. **11**, 19) giebt einige kleine Verbesserungen

seiner Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure in Thomasschlacken[1]) an. Die Methode bezweckt bekanntlich, auch den Phosphor des in der Thomasschlacke vorhandenen Eisenphosphorets durch Oxydation mittelst Schwefelsäure und Königswasser in Lösung zu bringen, was bisher durch oxydirende Schmelzung bewirkt wurde. Die letztere, sowie die Brunnemann'sche Methode sind umständlich und zeitraubend; Kennepohl (Chem. Z. **11**, 1089) hat daher untersucht, ob das Eisenphosphoret der Thomasschlacken überhaupt den Ersatz des schnellen und bequemen Aufschliessens der Phosphate durch Salzsäure durch diese umständlichen Oxydationsmethoden rechtfertige. Zunächst ist es fraglich, ob man berechtigt ist, den Phosphor des Eisenphosphorets, welch letzteres allerdings nach den Untersuchungen von Jensch (Chem. Z. 10, 820) sich innerhalb 3 Monate vollständig zersetzen soll, den Abnehmern ohne Weiteres als Phosphorsäure in Anrechnung zu bringen; andererseits ist aber der Gehalt an Phosphoret in den Thomasschlacken ein so seltener und so geringer, dass Klein unter 9 Fällen nur in einem Falle einen solchen quantitativ durch einen Unterschied von 0·25 Proc. Phosphorsäure nachweisen konnte. Er hält daher die Behandlung der Thomasschlacke mit Salzsäure für die Zwecke der gewerblichen Analyse für vollständig ausreichend. Eine Abscheidung der Kieselsäure vor dem Fällen mit Molybdän ist nicht nötig, da das in Folge dessen mitgefällte indessen nur in geringen Mengen vorhandene kieselmolybdänsaure Ammoniak beim Auswaschen des Phosphorsäure-Molybdänniederschlages sehr leicht und gänzlich entfernt wird. Vorhandene Mengen von Eisenoxydulsalz lassen sich in der Analysirflüssigkeit, wenn es notwendig erscheinen sollte, leicht durch Erwärmen mit etwas Salpetersäure oder Brom in Oxydsalz überführen, um ein Ausscheiden überschüssiger Molybdänsäure zu verhindern.

Vogel (Rep. an. Ch. **7**, 474 und 568) hat die Brunnemann'sche Methode durch Fortlassung der Schwefelsäure beim Aufschliessen der Thomasschlacken, die nur zur Bildung schwer in Lösung zu haltenden Gypses Veranlassung giebt, verbessert. Die geringen Mengen Kieselsäure, welche in Lösung bleiben, behindern die Genauigkeit der Phosphorsäurebestimmung durch Molybdän nicht. Bente (Rep. an. Ch. **7**, 531) hält dagegen den Zusatz von Schwefelsäure für notwendig, um durch Eindampfen der Flüssigkeit die Salzsäure vollständig entfernen zu können, da die Gegenwart von Chlorverbindungen die Genauigkeit der Phosphorsäurebestimmung mittelst Molybdäns beeinträchtige. — Um die Molybdänfällung bei der Bestimmung der Phosphorsäure in mit Salzsäure aufgeschlossener Thomasschlacke zu vermeiden, feuchtet Müller (Rep. an. ch. **7**, 686) die Thomasschlacke zunächst mit Alkohol an und erwärmt im Wasserbad mit Salzsäure. Der zur Analyse bestimmte Teil der Lösung wird sodann mit Citronsäurelösung (50 g auf 100 cbcm Wasser) versetzt und mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt, wobei die Flüssigkeit vollständig klar

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 19.

bleiben muss. Hierauf wird die Magnesiamischung und dann erst das überschüssige Ammoniak hinzugefügt und nach 2 Stunden abfiltrirt. — Zur schnellen Bestimmung der Phosphorsäure für die Betriebscontrole in Düngerfabriken erhitzen Isbert und Stutzer (Z. anl. Chem. **26**, 583) den direct ohne Verdampfen aus der salz-salpetersauren Phosphatlösung erhaltenen und ausgewaschenen Molybdänniederschlag in einem Erlenmeyer-Kolben und fangen das überdestillirende Ammoniak in titrirter Schwefelsäure auf, worauf dasselbe mit Rosolsäure als Indicator durch Titration bestimmt wird. — Die Schwerlöslichkeit des Kochsalzes in rauchender Salzsäure benutzt Bettendorf (Z. an. Anm. **27**, 24), um einen Natriumgehalt der glasigen Phosphorsäure nachzuweisen. Die glasige Phosphorsäure wird in rauchender Salzsäure von 1·190 spec. Gew. aufgelöst, die sich ausscheidenden Kryställchen werden auf Platinschwamm abgezogen und einmal mit rauchender Salzsäure gewaschen; aus dem Gewicht des Chlornatriums ergiebt sich der Natriumphosphatzusatz. — Zur Bestimmung von Phosphorsäure in Abwässern versetzt Phipson (Chem. N, **56**, 251) das Wasser mit einer kleinen Menge Alaunlösung und einigen Tropfen Ammoniak. Ohne den entstehenden Niederschlag zu entfernen, wird die Flüssigkeit durch Zusatz von Essigsäure deutlich sauer gemacht. Die phosphorsaure Thonerde wird abfiltrirt und in bekannter Weise weiterbehandelt; es sollen so die geringsten Mengen Phosphorsäure bestimmt werden können. Mellon (Journ. Soc. Chem. Ind. **6**, 803) bestimmte den Gehalt der Superphosphate an freier Säure, als Phosphorsäure berechnet, im Mittel zu 8·54 Proc. Dieselbe besteht auch grösstenteils aus Phosphorsäure neben kleinen Mengen Kieselfluorwasserstoff, Fluorwasserstoff und Schwefelsäure.

Nach Dittmar's und M. Arthur's (Journ. Soc. Chem. Ind. **6**, 799) Untersuchungen über Kalibestimmung liefert Finkener's Methode gute Resultate und eignet sich besonders zum Bestimmen kleiner Mengen Kalium neben viel Magnesium, Natrium u. dgl., wogegen bei der Tatlock'schen Methode Verluste an Kalium nicht zu vermeiden sind, und der grosse Verbrauch von Platinchlorid lästig ist. Das Atomgewicht des Platins würde nach den gelegentlich dieser Untersuchungen ausgeführten Analysen richtiger auf 196 statt nach Seubert auf 194·8 angenommen werden müssen.

2. **Kalkbestimmung.** Immendorf (Landw. Vers. Stat. **34**, 379) fällt zur Bestimmung des Kalkes in basischen Schlacken, Phosphoriten u. dgl. mit Ammoniumoxalat ohne Rücksicht auf vorhandene Phosphorsäure und Eisen in schwachsaurer Lösung und titrirt den Niederschlag mit Permanganat.

3. **Stickstoffbestimmung.** Lenz (Pharm. Z. **21**, 590) verwendet zum Erhitzen der Substanz bei der Kjeldahl'schen[1]) Methode zur Bestimmung des Stickstoffs ein ca. 100 cbcm fassendes Kölbchen an, da bei Anwendung eines 300 cbcm fassenden Kölbchens die Bestimmung zu niedrig ausfiel. Als Schutzvorrichtung gegen das Verspritzen gebraucht er eine Eprouvette, die

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 481.

bis auf eine kleine Oeffnung zugeschmolzen und deren Boden abgesprengt ist, welch' offenes Ende 1—2 cm tief in den Hals des Kölbchens gesteckt wird. Die Erhitzung erfolgt am sichersten unter schliesslicher Zugabe von übermangansaurem Kali, die durch die kleine Oeffnung der Eprouvette bewirkt wird. Bauer (Z. angew. Ch. **1**, 11) bemerkte bei Weglassung des Permanganats Geruch von Di- und Trimethylamin, als er eine Stickstoffbestimmung nach der Kjeldahl'schen Methode in einem Getreideauszug mit Quecksilberoxyd vornahm. Da die Amine mit Ammoniak gleichwertig sind, so wird die Richtigkeit des Resultates bei der Bestimmung des gebundenen Stickstoffs durch Titrirung nicht beeinflusst. Bei der Oxydation mit Permanganat würden die Amine in die entsprechenden Aldehyde oder Säuren und weiter vielleicht zu Kohlensäure oxydirt, während Stickstoff als NH^3 abgespalten wird.

Die Durchschnittspreise der Düngemittel im Herbst 1887 verglichen mit 1886 stellten sich nach Wagner (Z. landw. Ver. Grossh. Hessen 1887, No. 39) folgendermaassen:

	1886	1887
1 kg lösliche Phosphorsäure kostete:		
in Superphophaten bis zu 12 Proc. Phosphorsäure	80 ₰	74 ₰
„ „ von 13—20 „ „	70 „	62 „
„ „ „ 40—46 „ „	56 „	52 „
„ aufgeschlossenem Peruguano (wasserlöslich)	73 „	75 „
1 kg Phosphorsäure kostete:		
im Thomasphosphatmehl	22 „	24 „
„ Knochenmehl	55 „	52 „
„ rohen gemahlenen Peruguano	58 „	64 „
1 kg Stickstoff kostete:		
im Chilisalpeter	155 „	148 „
„ schwefelsauren Ammoniak	155 „	145 „
„ Knochenmehl	138 „	112 „
„ aufgeschlossenen Peruguano	183 „	162 „
„ rohen Peruguano	145 „	137 „
1 kg Kali kostete:		
im Chlorkalium	35 „	36 „
„ Kainit	35 „	38 „

Anorg. Desinfectionsmittel. Die desinficirende Wirkung des Kalkes hat Liborius (CBl. Agric. Ch. **17**, No. 5) bei Typhus und Cholera nachgewiesen. Von Kalk genügen schon 0·0074 Proc. in Form von Kalkwasser zur Tödtung der Typhusbacillen, während ein Gehalt von 0·0246 Proc. die Cholerabacillen sicher tödtet.

Das von Thomson erfundene neue Antisepticum „Salufer" besteht aus Salzen der Kieselfluorwasserstoffsäure, welche dem Phenol, Sublimat und der Salicylsäure in ihren fäulniswidrigen Eigenschaften gleichkommen sollen, ohne deren unangenehmen Geruch bezw. Geschmack oder starke Giftigkeit zu besitzen (Chem. Ind. **10**, 449). Als das wirksamste Salz wird das Kieselfluornatrium genannt (ebenda 480). Das E. P. 6819/86, Thomson, beansprucht ausserdem noch die sauren Alkalifluoride. Wollmar's Desinfectionsmittel besteht aus 130 Tln. Eisenchlorid, 58 Tln. Eisenchlorür, 288 Tln.

Eisenoxyd (als Hydrat), 162 Tln. gebundenem Wasser, 250 Tln. freiem Wasser und 153 Tln. Sägemehl; es ist ein leicht streubares, trockenes, lockeres Material, welches zur Grubendesinfection empfohlen wird. 1 cbcm Grubeninhalt würde pro Anno 2 M. Desinfectionskosten machen. (Chem. Z. 11, 276). Condy (E. P. 10015/1884) will Aluminiumpermanganatlösung, erhalten durch Versetzen von Aluminiumsulfatlösung mit Kaliummanganat unter Erhitzen, worauf bei der Abkühlung Alaun auskrystallisirt und neben Aluminiumsulfat das Aluminumpermanganat in Lösung bleibt, als Desinfectionsmittel benutzen. Thomson verwendet ein Gemisch von Natriummanganat und Natriumbisulfat, welches sich in Wasser unter Bildung von Natriumpermanganat umsetzt. Nach dem E. P. 381/1887 (Stevenson und Tatters) wird das Gemisch dahin abgeändert, dass Natriummanganat mit gelöschtem Kalk vermischt und mit Chlor behandelt wird, wodurch ein Gemisch von Natriummanganat und Chlorkalk entstehen soll, welches beim Lösen Natriumpermanganat entstehen lässt. — Boake und Roberts (E. P. 8509/1886) empfehlen als Desinfectionsmittel saures Zinksulfit, ferner ein Gemisch eines der folgenden Salze in trockenem Zustande, Calcium-, Magnesium-, Natrium- und Zinksulfit mit trockenem Natriumbisulfat, welches Gemisch beim Anfeuchten schweflige Säure entwickelt.

Organische Desinfectionsmittel. Pearson & Co. in Hamburg bringen ein neues Desinfectionsmittel Creolin in den Handel, welches von Biel, Lutze, Frühling und von Gawalowski untersucht worden ist. (Chem. Z. **11** u. **12**; Chem. CBl. **19**, 484 und 721; D. Ind. Z **29**, 77). Hiernach liegt im wesentlichen ein Gemisch aus Teerölen mit Natronharzseife vor. Ein dem Creolin ähnliches Präparat, Sapocarbol, besteht aus Teeröl und Kaliharzseife. Gawalowski hält Creolin für ein Gemisch aus Phenolnatrium, Fettseife und Teerbestandteilen. — Heckel (C. r. **105**, 896) stellt Natriumsulfibenzoat durch Auflösen von Bezoësäure in einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Natrium dar. In Wasser leicht löslich, ist diese Verbindung dem Organismus nicht nachteilig, hat sich dagegen bei der Wundbehandlung, bei Gärungen etc. in 0·4 bis 0·5 proc. Lösung als ein Antisepticum von der Wirkung des Sublimats erwiesen, welches Jodoform übertrifft, ohne so unangenehm wie letzteres zu riechen. — Nach Untersuchungen von Pinet (Ber. **20**, **3**, 295) hat das Salol (salicylsaures Phenol) v. Nencki's, welches in Wasser unlöslich ist, sehr geringe antiputride Wirkung und steht in dieser Beziehung der Salicylsäure bedeutend nach. — Arloing (Ber. **20**, **3**, 296) fand, dass die Wirkung der Antiseptica durch die Wärme wesentlich unterstützt wird; so tötet Phenol (3 Proc.) das Virus der gangränösen Septicämie bei 15—18° binnen 24 Stunden, bei 36° aber schon binnen 6—8 Stunden. — Salkowski (Chem. Z. 12, R. 166) empfiehlt Chloroformwasser, durch Schütteln von Chloroform mit Wasser erhalten, als vorzügliches Antisepticum. — Ueber die Wirksamkeit des Jodols[1]) bestehen noch sehr verschiedene Ansichten (Chem. CBl. **18**, 17;

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 396.

908 und 1298); ob es im Stande ist, das Jodoform vollständig zu vertreten, ist noch nicht mit Sicherheit erprobt. — Nach Bouchard (C. r. **105**, 702) ist dem β-Naphtol (Hydronaphtol[1]) vor allen unlöslichen Antisepticis für inneren Gebrauch den Vorzug zu geben, weil der 100ste Teil der tötlichen Dosis bereits innere Antisepsis bewirkt; subcutan wirkt 0·08 g β-Naphtol pro 1 kg Lebendgewicht tötlich. — Nach Maximowitsch (C. r. **106**, 366) besitzt auch das α-Naphtol beträchtliche antiseptische Eigenschaften; es wirkt stärker antiseptisch als das β-Naphtol und innerlich weniger toxisch als letzteres.

Der Desinfectionsapparat von Koch wird in dem D. P. 39282 verbessert. Ein mit combinirter Dampf- und Luftheizungsvorrichtung versehenes Desinfectionsspind bildet den Gegenstand des D. P. 40854.

Ulrich Sachse.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Guano	740 486	21 667	665 989	22 564
„ Superphosphat	405 398	440 869	333 368	264 838

XXXV. Gerberei.

1. Gerbstoffextracte.

Zur Entfärbung und Reinigung von Gerbstoffextracten behandelt H. M. Rau in Hannover (V. St. P. 376345) dieselben mit schwefliger Säure, worauf filtrirt und die Flüssigkeit concentrirt wird.

2. Neuere Gerbverfahren.

Ein Verfahren zur Vorbereitung von Fellen und Häuten für die Gerbung besteht nach Joseph Townsend in Glasgow, (D. P. 42526) darin, dass die Häute zuerst zur Entfernung des Haares in eine etwa 10proc. Lösung von Natrium- oder Kaliumaluminat gelegt und dann weiter zur Neutralisation des in ihnen zurückgebliebenen Alkalis und gleichzeitig zur Conservirung mit einer 2 bis 4 proc. Borsäurelösung behandelt werden. Letztere Behandlung kann auch bei Häuten stattfinden, welche mit Kalk enthaart sind.

Nach A. Millochau und J. Chailly in Paris (Engl. P. 15200/1886) soll der Gerbprocess auf folgende Weise bedeutend beschleunigt werden. In den Gerbbehälter wird am untern Boden durch eine Röhre, die mit einem Ventilator verbunden ist, Luft injicirt. Die Häute hängen an Stangen von dem obern Teil des luftdicht verschliessbaren Behälters in die Gerbflüssigkeit.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 433.

Die Luft kann von dem oberen Teil des Behälters durch die Luftpumpe abgesogen und am Boden wieder injicirt werden, so dass flüchtige Stoffe immer wieder eingeführt werden.

A. Warter und H. C. Kögel in Newark, N. Y., benutzen zum Gerben erst eine saure Lösung von Thonerdehydrat und dann eine neutrale Lösung von Chromoxydhydrat. (V. St. P. 380708.)

Nach dem Gerbverfahren von John W. Fries in Salem, North-Carolina, V. St. A. (D. P. 39758) kommen die enthaarten Häute in ein Bad, welches durch Zugeben von Eisenvitriol und Soda zu kohlensäurehaltigem Wasser hergestellt wird. Zu dem Bade setzt man von Zeit zu Zeit etwas Schwefelsäure, um es mit Kohlensäure gesättigt zu halten. Man kann auch doppeltkohlensaures Natron anstatt der Soda anwenden. Zweckmässig setzt man der Lösung Zucker hinzu. Nachdem die Häute in dem Bade während 2 bis 3 Tage vorgegerbt sind, kommen sie in eine sehr concentrirte Lösung von Eisenvitriol und Kochsalz in Wasser. Hierin bleiben sie 2 bis 3 Tage. Man hängt die Häute an die Luft, wobei sich das Eisensalz oxydirt. Das nunmehr gelbbraune, feste und sehnige Leder wird geschmiert, wozu sich am besten eine Mischung von Ricinusöl und Spiritus eignet.

Eine Neuerung an dem im Patent No. 37022 geschützten Gerbeverfahren hat P. F. Reinsch in Erlangen D. P. 40378)[1] vorgenommen. Die im Kalkäscher vorbereiteten und mit verdünnter Salzsäure entkalkten Häute werden nach dieser Abänderung des geschützten Gerbeverfahrens zunächst mit einer aus Chromalaun, Chromsäure, Chlormagnesium und Chlornatrium bestehenden Gerbflüssigkeit vorgegerbt, bevor sie mit der nach Patent No. 37022 bereiteten Pyrofuscinlösung fertig gegerbt werden. Man kann die Pyrofuscinlösung ungefähr in der Concentration verwenden, wie man durch Extraction der Steinkohle mit Alkali erhält. Die so gegerbten Häute werden zugerichtet.[2])

A. Beda in Paris (Engl. P. 16647) stellt zum Gerben Sulfogerbsäuren dar, durch Oxydation von Phenolsulfosäuren und ihrer Homologen, wie Kresolsulfosäure. Als Oxydationsmittel werden Baryum- oder Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure benutzt, oder es können die Sulfogerbsäuren in 4 proc. Lösung direct zum Gerben genommen werden. Oder es werden Salze dargestellt, indem man die Phenol- oder Kresolsulfosäure mit Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat oder Natriumstannat mischt, dabei bilden sich die Trioxybenzolsulfonate des Mangan, Chrom, Zinn.

Ein Apparat zum Hindurchleiten der Gerbflüssigkeit durch das Gerbgefäss in abwechselnden Richtungen beim Gerben ist von Alfred Tissot in Levallois-Perret, Seine, (D. P. 42216) construirt worden. Die Gerbflüssigkeit (Lohbrühe) leitet man aus zwei Bottichen in das Gerbgefäss dadurch automatisch wechselnd ein, dass die Bottiche unter Umsteuerung mittelst einer hydraulischen Waage abwechselnd luftleer gemacht werden und

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 441. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 442.

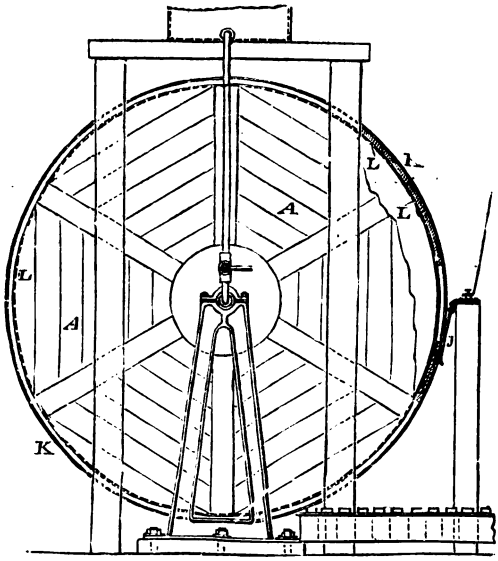
dann durch Ansaugen die Gerbflüssigkeit aufnehmen. Die erzielte lebhafte Circulation der letzteren bezweckt eine Verminderung der Handarbeit und einen sparsamen Verbrauch an Gerbstoff.

Das Verfahren zum Einweichen von behaarten Fellen zwecks Gerbung derselben im behaarten Zustande von Franz Fischer in Offenburg, Baden (D. P. 42214) ist folgendes: Die Felle werden nach dem Einweichen in Wasser noch ungefähr 10 Tage in einer sehr verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali eingeweicht. Dieses bewahrt die Haut während des fortschreitenden Waschens der Haarwurzeln, welches dieselben zum Gerben benötigen, vor Fäulnis, gestattet so eine gleichmässige Gerbung der Felle samt den Haarwurzeln und bewirkt infolge dessen, dass die Haare im gegerbten Leder fest haften.

Häute mittelst Elektricität zu gerben wird nach Johan Wilh. Abom und John Landin in Stockholm (D. P. 40884) in der Weise ausgeführt, dass die Häute in die Lösung der Gerbflüssigkeit eingehängt werden, und dass man durch diese Lösung elektrische Ströme hindurchleitet. Man wendet jedoch nicht wie bisher beständig oder längere Zeit gleich gerichtete, sondern schnell wechselnde Ströme (Wechselströme) an, um die bei Anwendung von beständig in einer Richtung gehenden (gleichgerichteten) Strömen entstehende Gasentwickelung und die dadurch bewirkte Oxydation und Verluste von Gerbstoff zu vermeiden.

Worms & Balé in Paris (D. P. 41516) haben auch ein Verfahren zum Gerben von Häuten in rotirenden Trommeln unter Hindurchleiten eines elektrischen Stromes durch die Gerbbrühe angegeben. Die Häute werden zusammen mit der Gerbbrühe in einem rotirenden Behälter der Einwirkung des elektrischen Stromes eine bestimmte Zeit hindurch ausgesetzt. Der zu diesem Verfahren dienende Apparat besteht aus dem rotirenden Behälter *A* zur Aufnahme der Häute, in welchem Leiter *L*, welche mit den auf dem Umfang des Behälters befestigten Kupferreifen *K* verbunden sind, angeordnet sind. Gegen die Reifen *K* legen sich die mit

Fig. 240.



den beiden Polen eines Elektricitätserzeugers verbundenen Contactfedern *J* an.

Der zum Enthaaren von Häuten und Fellen benutzte Kalk bleibt zum Teil in Form von unlöslichem kohlensaurem Kalk in den Häuten zurück und stört dann die Weiterbearbeitung derselben für die Zwecke der Gerbung und Leimbereitung. Um die Häute von unlöslichem kohlensaurem Kalk zu befreien, werden sie nach Edw. Planta Nesbit in London (D. P. 39265) in Gegenwart von Wasser, am besten in geschlossenen Gefässen und unter Druck mit Kohlensäure behandelt, wobei der unlösliche kohlensaure Kalk in löslichen doppelkohlensauren Kalk übergeht, so dass die Häute dann nach dem Abwaschen sofort dem Gerbeverfahren unterworfen werden können.

Die Conservirung von Häuten durch Verpackung in Kieselguhr geschieht nach Edwin A. Brydges in Berlin (D. P. 40376) entweder in der Weise, dass man sie in frischem Zustande auf der Fleischseite mit einer entsprechend starken Lage Kieselguhr belegt, zusammenpackt, eine Zeit lang, eventuell unter Druck, liegen lässt und darauf die nasse Erde entfernt oder auch die Häute mit der Kieselguhrfüllung verladet. Die Kieselguhr entzieht den Häuten das Wasser und die in demselben gelösten, die Fäulnis herbeiführenden Stoffe; sie kann in rohem oder calcinirtem Zustande verwendet werden.

3. Leder.

Zur Prüfung des Leders auf seine Qualität wird ein kleiner Abschnitt des Leders in Essig gelegt; wenn das Leder vollkommen gegerbt ist, verändert sich nur die Farbe des letzteren in eine etwas dunklere; ist jedoch das Leder nicht vollkommen mit Tannin imprägnirt, so schwellen die Fasern in kurzer Zeit stark an, und nach und nach verwandelt sich das ganze Lederstück in eine gelatinöse Masse. Hann. Gewerbebl. 1887. 76.

Nach W. Eitner, Gerber No. 322 1888, werden jetzt die Leder ausser mit Traubenzucker noch mit mineralischen Salzen, wie Bittersalz, Chlorbarium beschwert. Das Bittersalz ist noch bedeutend billiger als der Zucker und zieht nicht weiter Wasser an, verursacht kein weichwerdendes Leder, macht das Leder durch das Krystallanschiessen im Innern dicker, endlich hellt es noch dessen Farbe auf. Das Chlorbarium geht unter dem Kunstnamen *„English splate“* und wird wie das Bittersalz angewendet. Von den Salzen wird 1 Tl. in 2 Tln. heissen Wassers gelöst und 1 Tl. Glycose noch zugefügt. Die Beschwerung erfolgt vor der Fettung.

Imitationen von Leder werden jetzt mittelst Elektricität in vollkommener Weise nachgeahmt, besonders ist dies der Fall mit Krokodil- und Seehundleder. Das Leder, welches man nachzuahmen wünscht, wird zunächst gut gereinigt und mit einem Ueberzug von Graphit versehen, wie beim galvanischen Versilbern kleiner Gegenstände. Es wird dann in ein Kupferbad gebracht. Eine kräftige dynamo-elektrische Maschine liefert den elektrischen Strom. Das Kupfer wird auf der überzogenen Fläche der Haut bis zu einer Dicke von 3—4 mm abgesetzt. Die so erzeugte Platte

bringt umgekehrt jede Marke oder feine Ader des Leders wieder hervor, so dass ein damit gewonnener Abdruck eine genaue Copie des Originales in allen seinen Einzelheiten ist. Mit Hilfe solcher Platten sind Lederfabrikanten im Stande, Nachahmungen von Krokodil- und anderen Häuten mit der grössten Genauigkeit herzustellen. Roman's Journal 1887. p. 205. —

Heinrich Buczkowski in Wien ist unter D. P. 40249 ein Verfahren zur Herstellung eines wesentlich aus Gerbstofflösungen bestehenden löslichen Lederanstriches patentirt worden. Der in Wasser lösliche Anstrich, welcher dem Leder ohne Bürsten Glanz giebt, besteht im wesentlichen aus Lösungen von Gerbsäure oder gerbstoffhaltigen Materialien bezw. aus Extracten in Wasser, Alkohol oder einer Mischung von Wasser und Alkohol. Zu dieser Lösung giebt man einen Zusatz von Zucker, Syrup, Glycerin, oder in Wasser löslichen Gummiarten, wie Gummi arabicum, um den Glanz zu erhöhen. Ferner werden der Mischung Fette oder Oele hinzugesetzt, um das Leder geschmeidig zu erhalten und zu conserviren, während weitere Beimischungen von Lösungen der Schleimharze, wie Kautschuk und Guttapercha, in Oelen oder Fetten dazu dienen, um das Leder teilweis undurchlässig zu machen. Durch indifferente Farbstoffe giebt man der Masse die gewünschte Färbung.

Nach D. P. 42290 hat der lösliche Glanzanstrich die Eigenschaft, mit der Zeit zu verdicken. Um demselben diese unangenehme Eigenschaft zu nehmen und ihm dennoch eine Consistenz zu geben, welche gestattet, ihn in Dosen zu verpacken, setzt Erfinder demselben Abkochungen von Carageenmoos, Eibischwurzel, Leinsamen, Saponin, Tamarinde oder Pflaumen zu.

Eine antiseptische Lederschwärze ist Ch. Collin und L. Errain (D. P. 40682) patentirt. Man löst schwarze Anilinfarben — Nigrosine, Induline, Noir Coupier — in Anilin, Toluidin oder Xylidin unter Zusatz von Teer, Pech oder Harzen auf — 70 Teer, 1000 Anilin, 200 Nigrosin —. Die Farbe wird dann mit einer Bürste aufgetragen, sie giebt dem Leder Weichheit und Geschmeidigkeit und hat den Vorzug vor Eisenschwärze nicht zu schimmeln.

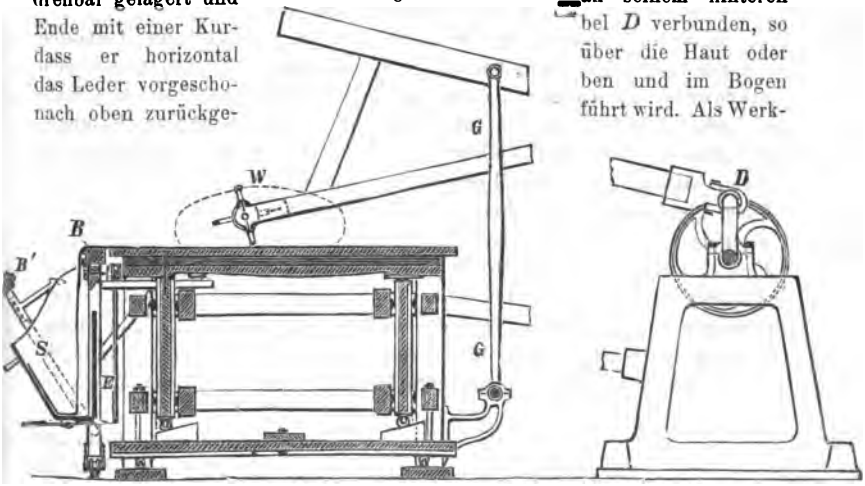
Henry Sachs in Berlin (D. P. 40385) stellt eine Treibriemen-Schutzmasse folgend dar: Eine Mischung von fein zermahlenen Seidenabfällen, fein zerriebenen Asbestfasern und fein gepulvertem Zinkweiss wird in eine Harzseifenlösung eingerührt. Durch Zusatz von Alaunlösung werden die Fasern mit einer weissen unlöslichen Thonerde-Seifenschicht umgeben. Die Masse wird mit Guttaperchalösung zu einem gleichartigen Teige verrührt. Die Schutzmasse soll den Treibriemen wasserdicht und gegen atmosphärische Einflüsse widerstandsfähig machen, elastisch bleiben und nicht vollständig eintrocknen.

4. Maschinen und Werkzeuge.

G. Baruelle in Decize, Nièvre, (D. P. 42311), hat eine Maschine zum Bearbeiten von Leder und Häuten construirt. Mittelst derselben kann

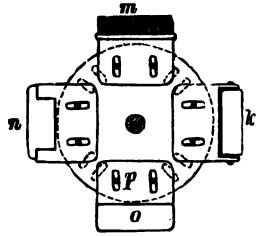
das Enthaaren, Ausfleischen und Schaben der Häute, das Strecken des Leders und dergleichen ausgeführt werden. Der Werkzeughalter *W* (Fig. 241) der Maschine ist mit seinem vorderen Teile in schwingenden Stützen *G* drehbar gelagert und an seinem hinteren Ende mit einer Kurbel *D* verbunden, so dass er horizontal über die Haut oder das Leder vorgeschoben und im Bogen nach oben zurückgeführt wird. Als Werk-

Fig. 241.



zeug dient ein Revolverapparat (Fig. 242) mit vier einzelnen auswechselbaren Werkzeugen *m n o k*; dasselbe wird je nach Bedarf mit der Hand gedreht und durch einen federnden Hebel in der gewünschten Stellung arretirt. Zum Halten der Haut dient eine fahrbare Zange, deren feste Backe *B* durch Arme, Rollen und eine Schiene verschiebbar mit dem Arbeitstisch verbunden ist, während die bewegliche Backe B^1 durch Schiene *S* mit den Säulen *S* verbunden ist.

Fig. 242.

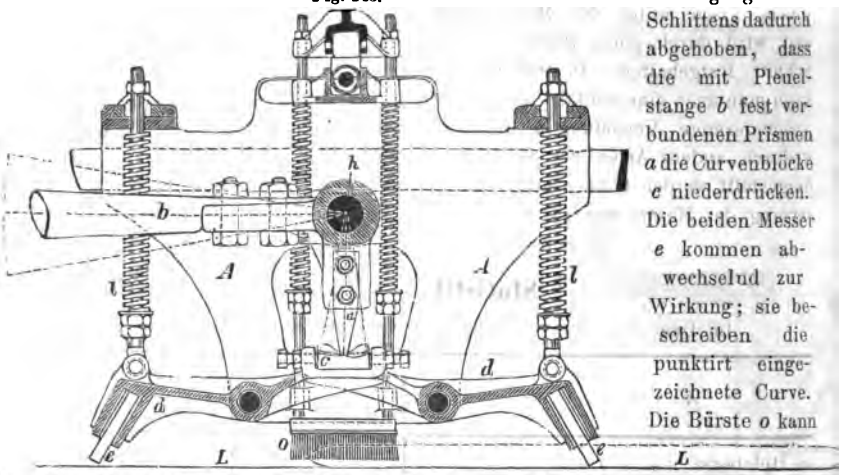


Gebr. Pfeiffer in Kaiserslautern (D. P. 42659) haben eine Neuerung an Pendellederwalzen angebracht. Am unteren Ende des die Haut bearbeitenden Pendels mit Walze ist eine verstellbare Spiralfeder-Bremse angebracht, welche bewirkt, dass die Walze nach Verlassen des ihr zeitweilig exponirten Teiles der Haut nicht weiter rotirt. Letzterer Umstand nämlich verursacht bei Umkehr der Bewegung infolge eines stossartigen Gleitens der Walze über das Leder dunkle Flecke auf demselben, welche dem fertigen Leder ein unschönes Aussehen geben.

Die Maschine zum Ausstreichen, Glätten etc. von Leder von J. und A. Hall in Leeds, Fig. 243, (D. P. 39943), ist mit dem einen Ende mit der Kurbel einer Pleuelstange *b* verbunden, mit dem anderen Ende bei *h* an einen Schlitten *A* angelenkt und bewegt denselben über dem Leder *L* hin und her. An dem Schlitten *A* drehen sich die beiden Messer-

träger *d*, welche einerseits die Messer *c*, andererseits Curvenblöcke *c* tragen. Die Messer werden durch die Federn *l* auf das Leder gedrückt, jedoch beim Rückgang des Schlittens dadurch abgehoben, dass die mit Pleuelstange *b* fest verbundenen Prismen *a* die Curvenblöcke *c* niederdrücken. Die beiden Messer *e* kommen abwechselnd zur Wirkung; sie beschreiben die punktirt eingezeichnete Curve. Die Bürste *o* kann

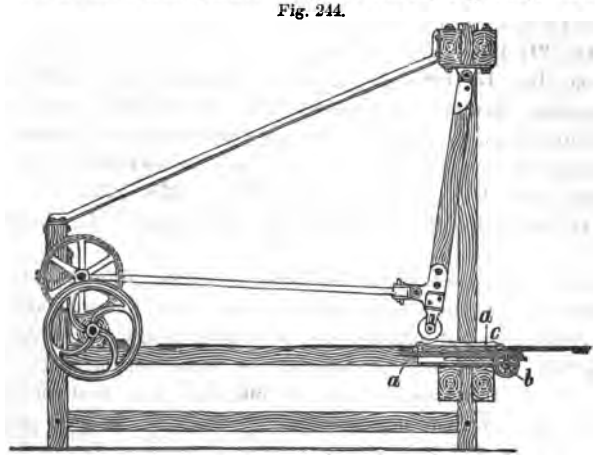
Fig. 243.



nach Belieben in Thätigkeit gesetzt werden. Der Tisch, auf welchem das Leder *L* liegt, kann durch eine besondere Vorrichtung gehoben, gesenkt, verschoben und gedreht werden.

Nicolaus Wahl in Pirmasens hat eine Lederwalze mit durch Keil verstellbarem Tisch construirt (D. P. 43114, Fig. 244). An Lederwalzen für continuirlichen Betrieb wird die Verstellbarkeit der Walzplatte *c* vermittelst eines mit Verzahnung versehenen Keiles *a* hergestellt, welcher durch Zahnrad *b* vor- oder rückwärts bezw. gesenkt oder gehoben wird, behufs Ausübung eines beliebigen Druckes und Erzielung gleicher Stärken in den Häuten.

Fig. 244.

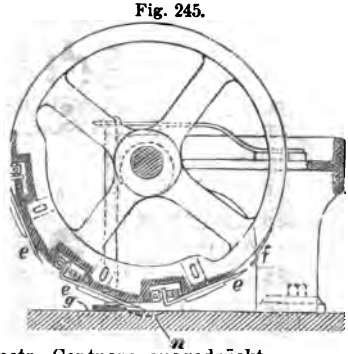


Die Lederschärfmaschine von W. Butzbach in M.-Gladbach (D. P. 39961) hat nachstehende Construction: Die am Umfange einer Messerscheibe

angebrachten Messer *e* sind der Reihenfolge nach seitlich zu einander versetzt. Vor jedem Messer ist eine Feder *f* zum Glattdrücken des zu schärfenden Leders angebracht. Das Leder liegt auf einem Tisch unter der Messerscheibe und wird durch einen Drücker *g* beim Schnitt festgehalten. In diesem Tisch kann man auch eine punktirt angedeutete muldenförmige Vertiefung *n* anordnen, wodurch andere Arten der Schärfungen hergestellt werden können und eine Versetzung der Messer unnötig wird.

C. Schaedler.

Fig. 245.



Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Holzborke und Gerberlohe	801 622	52 073	684 196	35 953
„ Leder	41 094	49 104	36 407	44 166

XXXVI. Organische Säuren.

Um das Anhydrid resp. das Chlorid der Ameisensäure zu erhalten, liess R. Otto (Ber. **21,** 1267) nach der für die Säuren der höheren Reihen von W. Hentschel (Ber. **17,** 1285) angegebenen Methode Phosgengas auf ameisensaures Natrium einwirken und erhielt dabei das Resultat, dass das Ameisensäureanhydrid beim Freiwerden sofort in Kohlenoxyd und Ameisensäure zerfällt. Eine Titrirmethode zur Bestimmung der Ameisensäure mittelst Permanganatlösung giebt J. Klein an. (Arch. Pharm. **225,** 522.) Ueber gechlorte Ameisensäuremethyläther berichtet W. Hentschel. (J. pr. Ch. **36,** 468.)

Das Otto'sche Acetometer hat W. Fresenius dahin geändert, dass er es in Cubikcentimeter geteilt hat. Als Indicator dient Phenolphtaleïn. Ein Liter der angewandten Natronlauge entspricht 50 g Essigsäureanhydrid. (Z. anal. Ch. **87,** 59.) Einen anderen Apparat zur Gehaltbestimmung von Essig beschreibt B. F. Davenport (Chem. N. **56,** 66.) Zur Bestimmung von Essigsäure in Acetaten mittelst directer Titration bedient sich A. Sonnenschein (Chem. Z. 1887. **11,** 591) des folgenden Verfahrens: Methylanilinorange (Orange No. 4) wird durch Essigsäure nicht verändert, durch Mineralsäuren aber rot gefärbt. Hat man also Natriumacetat zu untersuchen, so fällt man mit $BaCl^2$ erst das verunreinigende Natrium-

carbonat, setzt dann einige Tropfen der Farbstofflösung hinzu und titrirt mit Salzsäure. In ähnlicher Weise lässt sich Calciumacetat untersuchen. Die Verwendung von Bleiessig zur Reinigung der Diastase verwirft C. J. Lintner (J. pr. Ch. **36**, 481), weil diese Reinigungsmethode das Fermentativvermögen der Diastase bedeutend schwäche. Löslichkeitsbestimmungen der Kalk- und Barytsalze der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure führte E. von Krasnicki (Monats. Ch. **7**, 595) aus.

Unter den flüchtigen Hopfensäuren fand Maubits Greshoff (Allg. Br. u. H. Z. **27**, 975) Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure.

Zur Darstellung reiner Baldriansäure giebt E. Duclaux (C. r. **105**, 171) folgende Methode an: Durch Oxydation von Amylalkohol mit Kaliumpermanganat in der Kälte erhält man Baldriansäure, welche durch etwas Essigsäure verunreinigt ist. Durch Destillation der verdünnten Lösung erhält man im ersten Viertel des Destillates die reine Baldriansäure.

Saure propionsaure und buttersaure Salze wurden dargestellt von G. Mixter (Am. Ch. J. **8**, 343), ebenso von A. Renard (C. r. **104**, 913).

Die Fettsäuren des Baumwollensamenöles besitzen nach E. Millian (Monit. scientif. **2**, 366) reducirende Eigenschaften, die des Olivenöles nicht. Man prüft daher das Olivenöl auf einen Zusatz von Baumwollsamenöl, indem man die durch Verseifung abgeschiedenen Fettsäuren in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat digerirt. War Baumwollsamenöl vorhanden, so wird metallisches Silber ausgeschieden. E. Millian (Monit. scientif. **2**, 367) ermittelt ferner Sesamöl, indem er die durch Verseifung erhaltenen Säuren mit zuckerhaltiger Salzsäure schüttelt: eine Rosafärbung soll auf Sesamöl deuten.

Ueber die aus Türkischrotöl gewonnene, in Wasser lösliche, geschwefelte Fettsäure, sowie über den Unterschied des Ricinus-Türkischrotöles und des Oliven-Türkischrotöles berichten R. Benedikt und F. Ulzer (Monatsh. Ch. **8**, 208).

Freie Oelsäuren aus den Abgängen von Körnerfrüchten gewinnt L. Rappaport (D. P. 40265) durch Extraction mit Benzin. Vgl. S. 351.

Ueber die fetten Säuren der trocknenden Oele berichten L. M. Norton und H. A. Richardson (Am. Ch. J. **10**, 57). Dieselben bestätigen für die Leinölsäure die Zusammensetzung $C^{18}H^{32}O^2$ und fanden durch Reduction derselben mit Jodwasserstoff eine bei 83° schmelzende Säure von der Formel $C^{18}H^{36}O^3$. Leinölsäure liess sich bei vermindertem Druck destilliren; das so erhaltene Destillat entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel $C^{20}H^{36}O^2$ und absorbirte Brom mit grosser Begierde. Diese Beobachtung soll nach den Autoren darauf hindeuten, dass Leinölsäure ein Gemenge von Säuren sei. In gleicher Weise wurde Ricinusölsäure untersucht und gab ähnliche Resultate.

Die trocknenden Oelsäuren wurden ferner von K. Hazura und A. Grüssner (Monatsh. Ch. **9**, 180, 198) untersucht. Ersterer fand ein neues Oxydationsproduct der Oelsäure, die Isolinusinsäure $C^{13}H^{36}O^8$, und be-

zeichnet sie als eine Hexaoxysäure. Sativinsäure charakterisirt er als Tetraoxystearinsäure. Er betrachtet die flüssige Fettsäure des Leinöles als ein Gemisch der vier ungesättigten Säuren: Oelsäure $C^{18}H^{34}O^2$, Linolsäure $C^{18}H^{32}O^2$, sowie Linolen- und Isolinolensäure $C^{18}H^{30}O^2$. Hanföl, Nussöl und Mohnöl enthalten Oelsäure, Linolsäure, Linolen- und Isolinolensäure, Cottonöl enthält nur Linol- und Oelsäure.

Eine neue Isoölsäure, die feste Oelsäure, beschreiben M. C. und Al. Saytzeff (J. pr. Ch. **37**, 269). Dieselbe wird bei der Destillation der Oxystearinsäure im luftverdünnten Raume erhalten.

Durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Oelsäure erhielt A. Geitel (J. pr. Ch. **37**, 53) α-Oxystearinsäure. Aus Wollwaschwässern stellen A. und P. Buisine (C. r. **105**, 614 und **106**, 1426) Aepfelsäure und reine Caprinsäure her.

Ueber eine Bestimmungsmethode der Harze in Seifen und Fetten, welche sich auf die verschiedene Löslichkeit der Silbersalze der Fettsäuren und der Harze in Aether gründet, berichten A. Grittner und J. Szilasi in den „Mathem. u. naturw. Berichten aus Ungarn“ **4**, 86.

Die Bildung von Lävulinsäure bei Behandlung mit Salzsäure ist nach C. Wehmer und B. Tollens eine Reaction aller wahren Kohlehydrate (Ann. **243**, 314). Diese Säure wurde durch 20stündige Digestion von 3 kg Kartoffelstärke in 3 Liter Salzsäure von 1,1 spec. Gew., Abpressen, Abdunsten und Destillation im Vacuum in guter Ausbeute von P. Rischbieth (Ber. **20**, 1774) erhalten.

Bei der Herstellung der Milchsäure kommt nach T. S. Nowea (Engl. P. 14001, 1886) ein reines Ferment zur Anwendung, welches fast frei von Buttersäure-, Alkohol- und Fäulnisferment ist und durch Züchtung in einem besonderen Medium gewonnen wird. Dieses erhält man durch Verzuckerung von Mehl und Hinzufügen eines Neutralisationsmittels für die entstehende Säure. Nach mehreren Culturen tritt durch das Ferment die Fäulnis erst nach Wochen und die Buttersäuregärung nach Tagen ein. Man hält die Temperatur auf 35°—45° C. Die Uebertragung des Fermentes von einer Lösung auf die andere soll bei voller Gärung der ersteren stattfinden. Die so erhaltenen Lactate sind fast geruchlos und geben bei Ansäuern und Destilliren keine flüchtigen Säuren oder Alkohol.

Ein neues Verfahren zum qualitativen Nachweis geringer Mengen von Milchsäure teilt W. Windisch (Z. Spiritusind. **10**, 88) mit. Dasselbe gründet sich darauf, dass die Milchsäure bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure zu Aldehyd und Ameisensäure oxydirt wird, so dass man also die Milchsäure durch die Gegenwart des Aldehydes nachweisen kann.

Dass die Entstehung der Milchsäure nicht an die Gegenwart specifischer Organismen gebunden sei, sondern auch unter dem Einflusse von Pediococcus in Malzextractwürzen, sowie in Malzschrotmaischen entsteht, beobachteten Windisch (Z. Spiritusind. **10**, 157) und Lindner (Z. Spiritusind. **10**, 169). Letzterer beobachtete auch ein natürliches Vorkommen der Milch-

säure im Pflanzenkörper, wie z. B. bei der Kartoffel. P. Lindner berichtet über ein neues milchsäurebildendes Ferment in Malzmaischen (Wochenschr. fr. Br. **4**, 437).

Durch Destillation von Melasse-Rückständen mit rohen Aetzalkalien, welche aus calcinirten Salzen der Melasse mittelst Kalk gewonnen werden, bei 180°—220° gewinnt E. Meyer in Berlin (D. P. 43345) Oxalsäure neben Ammoniak (vgl. S. 142). Die Oxalsäure wendet C. Lukow (Z. anal. Ch. **26**, 9) zur Trennung verschiedener Metalle von anderen bei qualitativen und quantitativen Analysen in weiterer Ausbildung schon früher mitgeteilter Methoden an.

G. Wyroubopf (Ann. Phys. Chim. [6] **9**, 221) stellte Doppelsalze der Traubensäure von der Formel $C^4H^4O^6NaM$, sowie die Doppelsalze der inactiven Weinsäure dar. Er untersuchte deren Löslichkeit, sowie ihre optischen und krystallographischen Eigenschaften. Die nach Pasteur durch organische Keime verursachte Spaltung der Doppelsalze der Traubensäure in Doppelsalze der rechts- und linksdrehenden Weinsäuren erklärt er durch die von ihm angegebenen Löslichkeitsverhältnisse. Die Veränderung des Rotationsvermögens der Weinsäure und Aepfelsäure durch Gegenwart gewisser optisch inactiver Substanzen, wie z. B. der Borsäure, benutzt H. Landolt (Ber. Berl. Akad. 48) dazu, die Quantität der letzteren zu bestimmen und hat so eine polaristrobometrische Analyse nichtactiver Substanzen angegeben. Zur Darstellung von Calcium- bezw. Kaliumtartrat wird der weinsäurehaltige Stoff (Weinhefe etc.) nach Thadée Gladysz in Marseille (D. P. 42485) grob pulverisirt, bei 170°—190° getrocknet und mittelst wässriger Schwefligsäurelösung systematisch ausgelaugt. Die so erhaltene schwefligweinsaure Flüssigkeit wird nach D. P. 37352 weiter verarbeitet. Die für die Bestimmung des Kaliumbitartrats in Weinhefen und Weinsteinen in Vorschlag gebrachten Methoden wurden von A. Borntträger (Rep. an. Ch. **7**, 550, 565, 581) einer eingehenden Prüfung unterworfen.

In dem Safte der Moosbeeren (*Oxycoccos palustris*) fand P. Kossonowitsch (Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1887 [1] 272) 2·4—2·8 Proc. Citronensäure.

Durch Einwirkung von Blausäure auf Galactose erhielt Maquenne (C. r. **106**, 286) das Amid der Galactosecarbonsäure.

Eine neue Synthese der Harnsäure aus 1 Molecül Trichlormilchsäureamid und 2 Molecülen Harnstoff fand J. Horbaczewski (Monatschr. f. Ch. **8**, 201). Für die Löslichkeit der Harnsäure in Wasser geben Ch. Blarez und G. Denigis (C. r. **104**, 1847) eine Formel.

Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Salze von Fettsäuren und aromatischen Säuren berichten R. und W. Otto (Ber. **21**, 1516).

Zur Bromirung organischer Säuren benutzt C. Hell (Ber. **21**, 1726, 1729) die bromübertragende Wirkung des Phosphors.

Die Synthese der Asparaginsäure gelang A. Piutti (Atti. d. R. Acc. d. Lincei 1887. II. Sem. 300) durch Reduction des Oxims des Oxalessigäthers.

Ein durch Auflösen von viel Benzoësäure in einer concentrirten Natriumsulfitlösung dargestelltes Natriumsulfibenzoat empfiehlt E. Heckel (C. r. **105**, 896) als Antisepticum bei Wundbehandlung.

G. Eigel (Ber. **20**, 2527) bespricht eingehend die Methoden zur Gewinnung der Paracumarsäure und bestätigt die Identität derselben mit der Naringeninsäure (s. a. W. Will Ber. **20**, 294).

Nach Ed. Seelig in Dresden (D. P. 41507) erfolgt die Darstellung von Benzylacetat sowie von Aethylendiacetat durch Einwirkung von Benzylchlorid bezw. Aethylenchlorid oder Aethylenbromid auf essigsaures Alkali in eisessigsaurer Lösung. Die Anwendung von Eisessig anstatt des gebräuchlichen Alkohols als Lösungsmittel soll die Wiederabspaltung der Acetylgruppe aus schon gebildetem Acetat verhindern und die Reaction durch den höheren Siedepunkt und grösseres Lösungsvermögen für Alkaliacetat beschleunigen.

Ueber den Nachweis der Ortho-Sulfaminbenzoësäure, genannt „Fahlberg's Saccharin" berichtet C. Schmitt (Rep. an. Ch. **7**, 437). Das Verfahren gründet sich darauf, dass die Orthosulfaminbenzoësäure beim Schmelzen mit Natriumhydrat in Salicylsäure übergeführt wird, welch' letztere, selbst in äusserst geringer Menge, mittelst Eisenchlorid nachgewiesen werden kann. Bei Prüfung von Weinen auf Verfälschung mit Saccharin hat man zu berücksichtigen, dass Tannin und die im Weine enthaltenen Gerbstoffe beim Schmelzen mit Natron ebenfalls Spuren von Salicylsäure liefern. Ein Verfahren für diesen Fall wird angegeben. E. Boernstein schlägt zur Erkennung des Saccharins (Z. anal. Ch. **27**, 165) die Erzeugung einer schwer löslichen Bromverbindung, sowie die grüne Fluorescenz vor, welche beim Erwärmen des Saccharins mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure entsteht.

Die Salicylsäureester der Phenole und Naphtole, genannt „Salole", stellen M. Nencki und F. von Heyden Nachf. (D. P. 38973) durch Zusammenschmelzen molecularer Mengen von Salicylsäure und Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol, Dioxynaphtalin etc. und Erwärmen der Mischung mit Phosphoroxychlorid auf 120°—140° dar. Die Ester sind krystallisirbare Verbindungen und werden durch Alkalien in ihre Componenten zerlegt. Glatter verläuft die Herstellung der Ester, wenn man die Metallverbindungen der Salicylsäure oder der Phenole anwendet. Salole erhalten dieselben Fabrikanten, (D. P. 43713) auch durch Einwirkung von Phosphortrichlorid, Schwefeloxychlorid, sauren und mehrfach sauren Alkalisulfaten auf ein Gemisch von Salicylsäure und Phenol. An Stelle von Salicylsäure können noch andere Säuren, wie α-Oxynaphtoësäure, o- und p-Nitrosalicylsäure, Resorcincarbonsäure und an Stelle von Phenol andere phenolartige Körper verwendet werden, wie Resorcin, Pyrogallol, Thymol, Nitrophenol, Naphtole, Dioxynaphtalin, Gaultheriaöl, Salol etc. Die so erhaltenene Salole sollen als Medicamente Verwendung finden. Die Chemische Fabrik vorm. Hofmann und Schoettensack in Ludwigshafen (D. P. 39184) erhält Salole durch andauerndes Erhitzen von Phenolnatrium in einer Atmosphäre von Chlorkohlenoxyd bis

auf etwa 180°. Nach J. Levinstein (Journ. Soc. Chem. Ind. **86**, 577) hat Salol eine grosse Zukunft als Arzneimittel.

Ueber die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Salicylsäure berichten R. Anschütz und W. O. Emery (Ann. **239**, 301), über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure, auf *m*- und *p*-Oxybenzoësäure R. Anschütz und G. D. Moore (Ann. **239**, 314, 333). Das normale Nitril der Salicylsäure beschreibt F. Tiemann (Ber. **20**, 3082). S. ferner V. Meyer (Ber. **20**, 3289). Zur colorimetrischen Bestimmung der Salicylsäure giebt Frehse (J. Pharm. Chim. **86**, 507) einige Vorsichtsmaassregeln an: Fremde Stoffe müssen zunächst mit Aether ausgezogen werden, die Eisenchloridlösung ist sehr verdünnt anzuwenden, da sie im Ueberschuss die Farbe verdirbt. Die Vergleichslösung ist öfter zu erneuern.

Die zur Darstellung von Phenolcarbonsäuren von Senhofer und Barth eingeschlagene Methode, welche in der Behandlung der Phenole mit Natriumbicarbonat bei hohen Temperaturen im zugeschlossenen Rohr beruht, haben W. Will und K. Albrecht (Ber. **18**, 1323) vereinfacht, indem sie zeigten, dass die Einführung von CO^2 in die Phenole schon durch Kochen mit Natriumbicarbonat im offenen Kolben gelingt. v. Kostaniecki (Ber. **18**, 3202 b.) hat dann unter Anwendung verschiedener mehrwertiger Phenole eine Reihe von Phenolcarbonsäuren nach diesem Verfahren dargestellt.

Durch Condensation je eines Molecüles der Zimmtsäure und der Gallussäure erhielten E. Jacobsen und P. Julius (Ber. **20**, 2588) einen neuen Farbstoff, das „Styrogallol".

Die Methylester der Gallussäure und der Pyrogallocarbonsäure, sowie deren trimethylirten Carbonsäuren beschreibt W. Will (Ber. 21, 2020.)

H. Schiff (Gaz. chim. **17**, 552) berichtet über die Dipyrogallocarbonsäure und die Diphloroglucincarbonsäure. Derselbe schreibt auch über Isomere des Tannins (ebenda.) Neue Gerbsäuren wurden aus verschiedenen Naturproducten isolirt. Tierisches Tannin wies Villon (Chem. N. **56**, 175) in einer Käferart *(Calandra granaria)* nach. Aus dem Eichenholzextract des Handels isolirte Böttinger (Ann. **238**, 366) durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid eine „Eichenholzgerbsäure" von der Formel $C^{15}H^{12}O^9 + 2H^2O$. Auch aus dem Safte der Vogelbeeren stellten Camille Vincent u. Delachanale (Bull. soc. ch. **47**, 492) eine neue Gerbsäure dar. Aus den Blättern von indischem *Erythroxylon Coca* erhielt ferner C. J. H. Warden (Pharm. J. 1888, 185) eine „Cocagerbsäure".

Ein Verfahren der Gerbstoffbestimmung giebt Villon (Bull. soc. ch. **47**, 97): Der Gerbstoff wird durch essigsaures Blei gefällt. Der Gerbstoffgehalt einer Lösung wird aber nicht aus dem Gewichte des Niederschlages bestimmt, sondern aus der Differenz der specifischen Gewichte, welche die Lösungen vor und nach der Fällung zeigen, berechnet. Eine andere Bestimmungsmethode des Tannins von Ch. Collin und L. Benoist (Monit. scientif. **2**, 364) beruht darauf, dass ein bestimmtes Gewicht Gelatine in Lösung eine unveränderliche Quantität Gerbsäure zur Fällung verlangt.

Eine quantitative Ausbeuten liefernde Darstellung der Isophtalsäure fand J. Stanley Kipping (Ber. **21**, 46), indem er Xylylenbromid mit überschüssigem alkoholischen Kali kocht und das so erhaltene Product, den Metaxylylendiäthyläther, mit Chromsäuremischung in der Kälte oxydirt.

Diphtalylsäure wurde von C. Graebe und P. Juillard (Ann. **242**, 214) in analoger Weise, wie Benzil $(C^6H^5.CO)^2$ in Benzilsäure $(C^6H^5)^2.C(OH)CO^2H$ umgewandelt werden kann, in eine Benzhydroltricarbonsäure $(CO^2H\cdot C^6H^4)^2C(OH)CO^2H$ übergeführt.

Ueber Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidosäuren berichtet L. Reese (Ann. **242**, 1).

Zur Darstellung von Hydrazinderivaten der Laevulinsäure bringen M. Nencki und F. v. Heyden (D. P. 37727) die Basen mit der Laevulinsäure direct oder in alkoholischer oder noch besser in wässeriger Lösung in molecularen Mengen zusammen. Die Phenylhydrazinsäure krystallisirt prachtvoll aus Alkohol und kann in reinem Zustande aufbewahrt werden. In derselben Weise kann die Laevulinsäure leicht mit den Homologen und Substitutionsproducten des Phenylhydrazins, ferner mit den Naphtylhydrazinen, den Hydrazincarbonsäuren (wie z. B. Hydrazinbenzoësäure, Hydrazinzimmtsäure), den Hydrazinsulfosäuren und ähnlichen Verbindungen, ferner auch mit den secundären Hydrazinen z. B. dem Methylphenylhydrazin, combinirt werden. Erhitzt man die Phenylhydrazinlävulinsäure auf 160—170°, so verliert sie Wasser und verwandelt sich in das Anhydrid. In der gleichen Weise lassen sich aus den zuvor erwähnten anderen Verbindungen der Lävulinsäure mit den primären Hydrazinen ähnliche Anhydride darstellen. Das Anhydrid $C^{11}H^{12}N^2O$ oder dessen näheren Derivate sollen als Antipyretica und Antiseptica Verwendung finden.

Den Aethyläther einer neuen Säure, welche zur Darstellung von Antipyrin dienen soll, erhält die Gesellschaft für chem. Industrie in Basel (D. P. 39149) durch Einwirken von Aethylendiamin auf Acetessigäther.

α-Oxynaphtoësäure, welcho nach D. P. 38052 fabrikmässig dargestellt wird, scheint sich als Antisepticum verwenden zu lassen. (Dingl. **267**, 238).

Eugenol wirkt nach Piero Giacosa (Ann. Chim. Farmacol. 4. Ser **3**, 273) als Antisepticum stärker als Phenol.

Das Quassiin hält V. Oliveri (Gaz. Chim. **17**, 570) für den Dimethyläther der zweibasischen Quassiinsäure.

Ueber die gesammten isomeren Pyridinpolycarbonsäuren berichtet J. Weber (Ann. **241**, 1.)

Salze der Oxychinolincarbonsäuren erhalten F. v. Heyden Nachf. (D. P. 39662) durch Behandlung der entsprechenden trockenen Oxychinoline der Alkalien und Erdalkalien mit Kohlensäure unter Druck und bei hoher Temperatur. Will.

XXXVII. Alkaloide.

I. Sauerstofffreie Alkaloide.

Pyrrol. Ueber ein Condensationsproduct des Pyrrols mit Aceton wie auch mit Methyläthylketon und mit Diaethylketon berichten M. Dennstedt und J. Zimmermann (Ber. **20**, 2449). Dieselben haben durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf eine ätherische Pyrrollösung Krystalle erhalten von der Zusammensetzung $(C^4H^5N)^3HCl$ neben etwas Harz (Ber. 21, 1478).

Durch Reduction des Pyrrolenphtalids gelangten sie zum Pyrrolenhydrophtalid.

Durch Reduction des Succinimids mittelst Natrium in alkoholischer Lösung erhielt Ladenburg das Pyrrolidin (Ber. **20**, 2215), dessen genauere Untersuchung F. C. Petersen ausgeführt hat (Ber. **21**, 290). Meister, Lucius und Brüning (D. P. 42726) stellen Diphenylpyrazolon dar durch Einwirkung von Benzoylessigesther auf Phenylhydrazin, Ausfällen mit Aether und Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol. Durch Erhitzen dieses Körpers mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° erhält man das dem Antipyrin analog constituirte Diphenylmethylpyrazolon. Dieselben gelangen zu Oxypyrazolen durch Einwirkung substituirter Amide des Acetessigesters auf Phenylhydrazin nach der Gleichung:

$$C^2H^3O-CH^2-CO-NH(C^6H^5)+C^6H^5N^2H^3$$
$$= CH^3-C\begin{array}{l}\diagup CH^2-CO\\ \qquad\qquad |\\ \diagdown\!\!\diagdown N-N-C^6H^5\end{array} + C^6H^5NH^2+H^2O$$

(D. P. 41936). Zu Antipyrin gelangen dieselben auch durch Einwirkung secundärer, symmetrischer, aromatischer Hydrazine auf Acetessigester (D. P. 40377).

Nach der Gesellschaft für chem. Industrie in Basel bildet sich durch Erwärmen von Aethylendiamin (1,5 T.), in Wasser gelöst, mit Acetessigester (5 T.) der durch Umkrystallisation zu reinigende Aether einer neuen Säure, der zur Antipyrindarstellung gleichfalls Anwendung finden soll. Die Reaction verläuft folgendermaassen:

$$2\,C^6H^{10}O^3+C^2H^4(NH^2)^2=2\,H^2O+$$
$$\begin{array}{l}CH^3-C=N-CH^2-CH^2-N=C-CH^3\\ \qquad\;\;|\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\;\;|\\ \qquad\;\;CH^2\qquad\qquad\qquad\qquad\;\;CH^2\\ \qquad\;\;|\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\;\;|\\ \qquad\;\;COOC^2H^5\qquad\qquad\qquad\qquad\;\;COO-C^2H^5\end{array}$$

L. Knorr und H. Laubmann (Ber. **21**, 1205) haben aus Dibenzoylmethan oder Benzalacetophenon und Phenylhydrazin das Triphenylpyrazol dargestellt, aus diesem das zugehörige Jodmethylat, weiterhin noch das Triphenylmethylpyrazin und das Triphenylmethylpyrazolin.

Pyridinbasen. Ueber die Bildung von β-Collidin bei der Condensation von Aceton und Salmiak berichtet P. Riehm (Ann. **238**, 1—29).

Durch Condensation von Aceton mit Anilin hat derselbe das α-γ-Dimethylchinolin erhalten.

Aus dem käuflichen Lutidin stellte Ladenburg mit Hilfe des Platindoppelsalzes rein das γ-Picolin dar und aus diesem durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung das γ-Pipecolin (Ber. **21**, 285). J. Mohler (Ber. **21**, 1006) hat die Reinigungssäure des Steinkohlenteers einer genaueren Untersuchung unterworfen. Die abgeschiedenen und getrockneten Basen hat er durch fractionirte Destillation, Fällung mit Quecksilberchlorid wie mit Ferrocyankalium getrennt und so grösstenteils Pyridin (aus 30 kg Säure 5 kg Base) erhalten. Die Untersuchung desselben bestätigte die Ansicht von Goldschmidt und Constam, dass Fritzsche's Cespitin nur ein Pyridinhydrat $C^5H^5N, 3\,H^2O$ sei. Erhalten wurden noch die 3 Picoline, das α, γ-Lutidin und das symmetrische Collidin. Das α-β Lutidin war nicht zu gewinnen.

M. Schultz (Ber. **20**, 2720) erhielt durch Einwirkung von Jodaethyl auf α-Picolin das α-Methyl-$\acute{\alpha}$-Aethylpyridin und α-Methyl-γ-Aethylpyridin.

Wenn das Condensationsproduct von α-Picolin und Chloral statt mit alkoholischer Kalilauge mit wässerigem Kaliumcarbonat gekocht wird, so erhält man α-Pyridyl-α-milchsaures Kalium (Böhringer und Söhne in Mannheim, D. P. 42987). Durch Destillation des pyridinmonocarbonsauren Kupfers erhielt F. Blau (Ber. **21**, 1077) ein Dipyridyl vom Schmelzpunkt 70°, das er für α-α-Dipyridyl hält.

J. Weber (Ann. **241**, 1—32) beschreibt die Darstellung sämtlicher Polycarbonsäuren des Pyridins.

Ruhemann hat wie aus Acetylcitronensäureäthyläther (Ber. 20, 799) so auch aus Aconitsäureäthyläther durch Ammoniak Citrazinamid dargestellt.

Meister, Lucius und Brüning (D. P. 42295) erhalten durch Einwirkung von Acetessigester und alkoholischem Ammoniak auf m-Nitrobenzaldehyd, Oxydation mit salpetriger Säure und Reduction den in der Farbentechnik gebrauchten Metaamidophenyllutidindicarbonsäureester.

Die Titrirung der Pyridinbasen hat K. E. Schulze ermöglicht durch Anwendung von Eisenchlorid als Indicator (Ber. **20**, 3391).

Chinolinbasen. A. Pictet und L. Duparc (Ber. **20**, 3415) haben durch Erhitzen von Anilin, Milchsäure und Chlorzink Wallach's und Wüsten's Behauptungen zuwider (Ber. **16**, 2007) nur geringe Mengen Chinaldin, in der Hauptsache jedoch Aethylindol erhalten. Durch Erhitzen von Methylketol mit concentrirter Salzsäure auf 220—230° bildet sich nach Magnanini (Ber. **20**, 2009) ein Methylchinolin. Derselbe hat bewiesen, dass bei der Ueberführung von Methylketol in Chinaldin mittelst der Chloroform- oder Bromoformreaction das in den Pyrrolkern eintretende Kohlenstoffatom in dem dadurch entstandenen Pyridinring die β-Stellung einnimmt (Ber. **21**, 1940). — Synthetisch erhielt Alph. Combes (Compt. rend. **106**, 142) das α-γ-Dimethylchinolin durch Erhitzen des aus Acetylaceton und Anilin erstandenen Anilides $= CH^3—CO—CH^2—C(NC^6H^5)CH^3$ mit Schwefelsäure. M. Conrad

und L. Limpach (Ber. **21**, 521 und D. P. 42276) haben durch mehrtägiges Erhitzen von Anilin mit Benzoylessigester den *β*-Phenylamidophenylacrylsäureester und aus diesem durch rasches und kurzes Erhitzen auf 250° das *α*-Phenyl-*γ*-oxychinolin erhalten. Eine Anzahl Homologen des *γ*-Oxychinolins haben dieselben (Ber. **21**, 523 und 1649) dargestellt, indem sie verschiedene aromatische Amine und Diamine auf Acetessigester und dessen Substitutionsproducte einwirken liessen und die so erhaltenen Amidocrotonsäureester durch rasches Erhitzen condensirten zu den oben erwähnten, bisher schwer zugänglichen Körpern.

G. von Georgiewics hat gezeigt, dass das Endproduct der Einwirkung von englischer Schwefelsäure im Ueberschuss auf Chinolin die Chinolinparasulfosäure ist, und dass die anderen Sulfosäuren beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 275—280° sich in die *p*-Säure umlagern (Monatsh. f. Chem. 8, 577—579 und 639). Das Verfahren zur Darstellung dieser Säure hat sich die Badische Anilin- und Sodafabrik patentiren lassen. (D. P. 40901).

F. von Heyden Nachf. in Radebeul bei Dresden gewinnt Oxychinolincarbonsäure durch Behandeln der trockenen Chinolinphenolate der Alkalien und Erdalkalien mit Kohlensäure unter Druck bei hoher Temperatur, Umkrystallisiren des Salzes aus Wasser und Fällen der Säure mittelst einer organischen Säure (D. P. 39662). Ueber die Synthese dieser Säuren berichten auch Lippmann und Fleissner (Monatsh. Ch. **8**, 311—326). In analoger Weise erhielt W. König durch Erhitzen von *o*-Oxychinaldin mit flüssiger Kohlensäure auf 180—190° die *o*-Oxychinaldincarbosäure (Ber. **21**, 883). Ueber die Constitution des Chinolins haben Untersuchungen angestellt E. Lellmann und H. Reusch (Ber. **20**, 2172 und **21**, 397). Ueber molekulare Umlagerungen in der Chinolinreihe berichtet J. Ziegler (Ber. **21**, 863). Ein Additionsproduct von Chinolin und Phenacylbromid, dessen physiologische Wirkung und Zerfall durch Oxydation beschreibt E. Bamberger (Ber. **20**, 3338). Synthetisch erhielt S. Gabriel (Ber. **20**, 2499) aus *o*-Cyanbenzylcyanid (4, 3, 1) Methyldichlorisochinolin und (4, 1, 3) -Methylchloroxyisochinolin. *o*-Cyanbenzylcyanid wurde methylirt, das so erhaltene *α*-Methylhomo-o-phtalonitril durch Vitriolöl in das Imid verwandelt, und dieses mit Phosphoroxychlorid auf 190—200° 4 Stunden erhitzt. Die beiden oben genannten Körper wurden durch Natronlauge von einander getrennt.

Durch Behandeln von Carbostyril und dessen Homologen mit Phosphorpentasulfid erhielt J. Roos (Ber. **21**, 619) Thiochinolin und Derivate desselben, die sich in jeder Hinsicht wie Mercaptane verhielten.

Aus Isochinolin und Chinaldin stellt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin einen als Sensibilator für die Photographie geeigneten Farbstoff dar. (D. P. 40420). Ueber die Benutzung der Sensibilatoren berichtet H. W. Vogel (D. P. 39779).

B. Heymann und W. Königs erhielten durch Erhitzen von Lepidin

(2 g) mit *p*-Oxybenzaldehyd (1·7 g) und fein gepulvertem Kaliumbisulfat (5 g) auf 150—160° das *p*-Oxybenzylidenlepidin, das durch Reduction in *p*-Oxylbenzyllepidin übergeht. Dieses zeigt seinerseits grosse Aehnlichkeit mit dem Homapocinchen. Doch unterscheiden sich beide durch den Schmelzpunkt der bromwasserstoffsauren Salze und die Löslichkeit in Barythydrat (Ber. **21**, 1424). Eine weitere Untersuchung (Ber. **21**, 2167) hat auch das verschiedene Verhalten beider Körper zu schmelzendem Kali festgestellt.

Thallin stellt die Badische Anilin- und Soda-Fabrik auf folgende Weise dar (D. P. 42871): 400 g Zinn, 800 g Salzsäure und 100 g Paroxychinolin werden 12 Stunden auf 100—105° C. erwärmt, mit viel Wasser verdünnt, das Zinn ausgefällt, mit Natriumcarbonat neutralisirt, das entstandene Tetrahydroparaoxychinolin aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt; zur Ueberführung in Thallin wird dasselbe mit der berechneten Menge Jodmethyl und Natriumhydrat am Rückflusskühler erhitzt, das Thallin durch Wasser abgeschieden und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Döbner (Ann. **242**, 265—289) beschreibt eine Anzahl Alkylcinchoninsäuren, dargestellt durch Digestion der Aldehyde mit Brenztraubensäure und Anilin in alkoholischer Lösung. Derselbe (Ann. **242**, 290—300) hat in analoger Reaction Phenylcinchoninsäure und deren Homologe erhalten. Lässt man die Reaction in gekühlter ätherischer Lösung sich vollziehen, so entstehen neutrale Körper.

Ueber Darstellung der Kyklothraustinsäure berichten Weidel und Wilhelm (Monatsh. Ch. 8, 197—200).

Aus dem Spartein erhielt F. Ahrens (Ber. **20**, 2218—2222) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure eine Basis von der Formel $C^{15}H^{28}N^2$ und durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd eine solche von der Formel $C^{15}H^{26}N^2O^2$. — Schlüsse auf die Constitution des Sparteins zu machen gestattete ihm erst eine zweite Arbeit (Ber. **21**, 825). Er behandelte das Alkaloid 1. mit Jodwasserstoffsäure; 2. destillirte er dasselbe mit Kalk und 3. leitete er die Dämpfe durch ein glühendes Rohr. Aus den entstandenen Producten ging hervor, dass das Spartein ein Pyridinabkömmling sei, ja wahrscheinlich zwei verkettete Pyridinringe enthalte, dass die Kerne hydrirt seien und am Stickstoff wie auch im Pyridinring in γ-Stellung sich eine Methylgruppe befinde. Eine Seitenkette von drei Kohlenstoffatomen ist wahrscheinlich.

Nicotin, Piperidin. Ueber β-Methylpiperidin berichtet C. Stoehr (Ber. **20**, 2732), über phenylirte Piperidine und Pyridinbasen O. Bally (Ber. **20**, 2590); über das Tetrabromiddes Piperylens referirt Magnanini. (Gazz. chim. **16**, 390—392).

Nicotinjodmethylat giebt als Derivat des Dipyridins mit alkoholischem Kali nach Oechsner de Coninck (C. r. **104**, 513) eine granat- später carminrote Färbung; nicht so das Sparteinjodmethylat. Auch das Nicotinjodäthylat giebt nach demselben (C. r. **104**, 1374) mit alkoholischer Kalilauge eine rubinrote, nach dem Verdunsten und Aufnehmen mit Salzsäure grün fluorescirende. im durchfallenden Lichte orangefarbene Lösung.

2. Sauerstoffhaltige Alkaloide.

Opiumbasen. D. B. Dott (Engl. P. 7413/1886) berichtet über Darstellung des Codeins aus Morphin in alkalischer Lösung durch Methylchlorid und über die Löslichkeit des salzsauren Morphins. (Pharm. Journ. Trans. 1887, 941.) A. Knoll (D. P. 39887) stellt Methylmorphin (Codein) und Aethylmorphin dar, indem er alkalische Lösungen von Morphin, Morphinalkali oder Morphinerdalkali der Einwirkung von methyl- bezw. äthylschwefelsauren Salzen unter gleichzeitiger Erwärmung unterwirft.

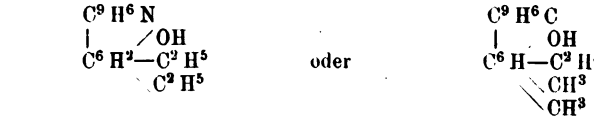
Plugge und Merck schreiben dem Papaverin die Formel $C^{20}H^{21}NO^4$ zu, nicht wie Hesse und andere $C^{21}H^{21}NO^4$. (Arch. Pharm. [3] **25**, 421.) Ueber das Papaverin hat Goldschmidt Untersuchungen angestellt behufs Darstellung der Dimethoxylcinchoninsäure (Monatsh. f. Chem. **8**, 510). Derselbe hat die optische Inactivität dieses Alkaloids experimentell erwiesen (Monatsh. f. Chem. **9**, 42), was nach der le Bel-van't Hoff'schen Theorie vorauszusehen war. Ueber Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cotarnin berichtet W. Bowmann (Ber. **20**, 2431.)

A. Claus und A. Meissner (J. prakt. Chem. **37**, 1) haben durch Oxydation des käuflichen Narceins nur reines Narcein, dagegen aus dem reinen die Narceinsäure ($C^{15}H^{15}NO^8$) erhalten. Diese zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure, Dimethylamin und Dioxynaphtalindicarbonsäure, welche letztere durch Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor in Naphtalsäure übergeführt wurde, die ihrerseits identisch zu sein scheint mit der γ-Naphtalincarbonsäure von Wichelhaus und Darmstädter (Ann. Chem. **152**, 309).

E. Dietrich (Pharm. Centr. H. **28**, 261—267) giebt eine verbesserte und vereinfachte Helfenberger Bestimmungsmethode für Opium, Opiumextract und -Tinctur. Eine Bestimmungsmethode des Morphins giebt auch Schlickum (Arch. Pharm. [3] **25**, 483). Eine Morphiumreaction bringt G. Vulpius (Arch. Pharm. [3] **25**, 256). Ueber Opiumprüfung berichtet die Pharmakopoë-Commission (Arch. d. Pharm.) wie über die Eigenschaften des Coffeins. Ueber die Bestimmung des Coffeins referirt Snow (Journ. de pharm. et de chim. 1887, 561).

Chinaalkaloide. Comstock und Königs berichten über die Entstehung von Additionsproducten von Chinaalkaloiden und bei $-17°$ gesättigter Halogenwasserstoffsäure in der Kälte (Ber. 20, 2510). Beim Kochen des Hydrochlor- oder Hydrobromcinchonins mit alkoholischem Kali bildet sich neben Cinchonin das isomere Isocinchonin. Ferner berichten dieselben über Bromadditionsproducte der Chinaalkaloide und der daraus durch Kochen mit alkoholischem Kali erhaltenen Dehydroverbindungen. — Weder Chinolin noch Pyridin noch teilweise substituirte Körper addirten Bromwasserstoffsäure. Ausserdem machte das Verhalten der Chinaalkaloide gegen Chromsäure die Hydrirung im Chinolinkern höchst unwahrscheinlich. Verff. schliessen endlich aus dem Verhalten des Apocinchens und seiner Derivate auf das Vorhandensein eines zweiten aromatischen Kernes in den China

alkaloiden. In (Ber. **20,** 2674) leiten sie als wahrscheinliche Formel für das Apocinchen folgende her:



E. Jungfleisch und E. Léger (C. r. **105,** 1255) erhielten durch 48stündiges Kochen von reinem Chininsulfat mit der 4fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen Wasser und conc. Schwefelsäure und nachherige Fällung mit Natron 6 Basen, die sie, besonders das Cinchonein, einer genaueren Untersuchung unterwarfen und deren Trennung von einander sie beschreiben (C. r. **106,** 68 und 357).

Während Pasteur durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cinchonin das schwächer rechts drehende Cinchonicin erhielt, stellten Caventou und Ch. Girard (C. r. **106,** 71) eine links drehende Base dar, wenn sie Cinchonin mit Oxalsäure und Schwefelsäurehydrat mehrere Tage auf 125—130° erhitzten, in viel Wasser gossen, mit Ammoniak fällten und eine in Aether und Benzol lösliche Base isolirten. Hesse (Ann. **248,** 131) hat über Chinaalkaloide Untersuchungen angestellt, und zwar 1. über das optische Drehungsvermögen des Chinins und Cinchonidins, 2. über Verbindungen dieser beiden Basen mit einander, 3. über die neutralen Chromate einiger Chinaalkaloide, 4. über Verbindungen von Chinin mit Conchinin und Hydroconchinin, 5. über die piperonylsauren Salze des Cinchonidins und Hydrocinchonidins und 6. über das Verhalten einiger Chinaalkaloide zu Schwefelsäure.

De Vry hat in einer ganzen Reihe von neuen wertvollen Mitteilungen seine chinologischen Studien fortgesetzt (Niewo Tijdschr. voor de Pharm, in Nederland 1887—1888). Er bespricht darin Methoden zur Trennung und Bestimmung der verschiedenen Chinaalkaloide, zumal seine Chromatmethode zur Prüfung von Chininsulfat und die optische Methode von A. C. Oudemans zur Chininuntersuchung etc.

G. Vulpius (Pharm. Centralhalle 1887, 44) behandelt die zur Prüfung von Chinin in Vorschlag gebrachten Methoden. Eine Verbesserung der „Ammoniakprobe" erwähnen Kerner und Weller (Arch. d. Pharm. [3] 25, 712, 749). Zur Prüfung des Chininsulfates empfehlen E. F. Böhringer und Söhne in ihrem Jahresberichte für 1887 die Fällung mit Kaliumoxalat. Schäfer verwirft die Methode, da das Cinchonidin chininhaltig sei (Pharm. Ztg. 1887, 97; 170; 321; 623; 715; Arch. d. Pharm. 225, 64), wenn nicht dasselbe noch mit Aether und Weingeist behandelt werde.

Zur Bestimmung des Chinins im käuflichen Salze empfiehlt Derselbe die Ueberführung in Tetrasulfat.

Strychnosbasen. Ueber die Producte der trockenen Destillation des Strychnins mit Zinkstaub sowol bei der Temperatur des schmelzenden Bleis wie bei Rotglut berichten Löbisch und Schoop (Monatsh. f. Ch. **7,** 609). Strychninsulfosäuren hat dargestellt Guareschi (Gazz. chim. 1887, 109).

G. Holst und H. Beckurts empfehlen eine Methode, Strychnin und Brucin im *Extractum Strychni* zu titriren vermittelst $^1/_{10}$ Normalsalzsäure als Lösungsmittel und $^1/_{100}$ Normal-Alkali. Als Indicator ist nicht zu wenig Cochenille-Tinctur zu verwenden. — Ueber Farbenreactionen von Strychnin und anderen Alkaloiden berichtet Ch. L. Bloxam (Chem. News 1887, 15, 155).

Solanumbasen. Kobert (Chem. Z. 1887, 537) hat die physiologischen Wirkungen von Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin verglichen (Arch. f. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 22, 396—429).

Aus der Wurzel von *Scopolia japonica* haben E. Schmidt und H. Henschke (Arch. der Pharm. 26, 185) mit Alkohol von 90 Proc. diese drei Basen ausgezogen und durch fractionirte Fällung mit Goldchlorid getrennt. Das Hyoscyamin isolirte E. Schmidt auch aus *Scopolia Hardnackiana* (Arch. d. Pharm. **26**, 214).

W. Will (Ber. 21, 1717) hat eine Untersuchung veröffentlicht über die Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin. In der chemischen Fabrik auf Actien, vormals E. Schering, in Berlin sind in letzter Zeit grosse Quantitäten von Belladonnawurzel unter verschiedenen Cautelen verarbeitet worden, und dabei wurde beobachtet, dass, wenn man sorgfältig arbeitet, man aus derselben Wurzel nur Hyoscyamin erhält, welche bei weniger sorgfältiger Behandlung ein atropinreiches Product liefert. Diese Erscheinung musste zu der Annahme führen, dass, das Hyoscyamin während der Verarbeitung eine Umwandlung erleiden könne. Vorläufige Versuche zeigten dann, dass das Hyoscyamin in der That durch Erhitzen in Atropin übergehen könne. W. Will hat dann die eingehende Untersuchung des Gegenstandes auf Aufforderung der Direction der genannten Fabrik hin unternommen und gezeigt, dass nicht nur thatsächlich durch Erhitzen über den Schmelzpunkt das Hyoscyamin in Atropin übergeht, sondern dass die Umwandlung schon in der Kälte durch ein paar Tropfen Alkali glatt vor sich geht. Dieser Vorgang lässt sich leicht verfolgen durch Zusatz von etwas Alkali zu in Alkohol gelöstem Hyoscyamin, das sich in einer Polarisationsröhre befindet. Dabei verschwindet allmälig das Drehungsvermögen der Lösung und beim Verdunsten hinterbleibt dann reines Atropin. Es soll näher geprüft werden, ob andere isomere Alkaloide vielleicht sich ähnlich verhalten, ferner der Einfluss verschiedener Basen auf die Geschwindigkeit dieser Umwandlung. Hyoscyamin besitzt ein Drehungsvermögen $\alpha_D = 21$. Es liefert im Gegensatz zu früheren Angaben schön krystallisirte einfache Salze, von welchen eine Anzahl beschrieben werden. Das reine Hyoscyaminsulfat hat quantitativ und qualitativ dieselbe Wirkung auf die Pupille des Auges, wie das Atropinsulfat.

Mit Rücksicht auf diese Untersuchung veröffentlicht E. Schmidt (Ber. **21**, 1829) eine Notiz, dass auch er bei früheren Versuchen durch Schmelzen von Hyoscyamin einen Syrup erhalten, welcher dann ein Goldsalz lieferte, das sich als identisch mit Atropingold erwies. Er giebt an,

dass er seine vorläufigen Versuche dadurch ergänzt habe, dass er aus dem Goldsalz reines Atropin isolirt habe.

Hydrastin. In einer dritten Arbeit über das Hydrastin haben M. Freund und W. Will das Verhalten des aus diesem Alkaloid durch Spaltung mit verdünnter Salpetersäure entstehende basische Product, das Hydrastinin, näher untersucht. Von besonderem Interesse ist die Zersetzung dieses Körpers durch Erwärmen mit Kalihydrat. Es verhält sich dabei das Hydrastinin ganz analog einem aromatischen Aldehyd, indem es mit einem Mol. H^2O reagirt nach der Gleichung

$$2\,C^{11}H^{11}NO^2 + H^2O = C^{11}H^{13}NO^2 + C^{11}H^{11}NO^3.$$

Hydrastinin (wasserfrei), Hydrohydrastinin, Oxyhydrastinin,

Hydrohydrastinin ist eine starke, Oxyhydrastinin eine sehr schwache Base. Die Salze des letzteren werden schon durch Wasser oder Alkohol leicht zersetzt. Darauf beruht auch die Trennung der beiden Alkaloide, insofern das salzsaure Salz des Rohproducts mit Alkohol wiederholt ausgezogen wird, wobei das Hydrohydrastininsalz ungelöst bleibt, freies Oxyhydrastinin aber in Lösung geht. Die Salze, eine Aethylverbindung und eine Nitroverbindung dieser Körper sind näher beschrieben.

Cocaïn. W. Gintl und L. Storch (Monatsh. Chem. 8, 78) haben ein Chlormethyladditionsproduct des Ecgonins erhalten. — Die durch Oxydation des Anhydroecgonins mit Kaliumpermanganat von A. Einhorn (Ber. **21**, 47) erhaltene Säure ist nicht Hydropyridyldicarbonsäure sondern Bernsteinsäure. Da nun auch 2 g salzsaures Ecgonin durch Behandeln mit Salpetersäure sogar 1 g Bernsteinsäure geben, ist diese Bildung für die Constitution des Cocains von hohem Belang. Einhorn schliesst daher, dass der Atomcomplex $C—CH^2—CH^2—C$ aus dem Pyridinring abgespalten werde. — Die Herstellung des salzsauren Cocains beschreibt E. R. Squibb (Ephemeris, Jan. 1887; Pharm. Rundsch. 1887, 38). Zur Wertbestimmung der Cocablätter empfiehlt Köhler (Pharm. Ztg. 1887, 66) im wesentlichen das Hager'sche Verfahren der Theeinbestimmung. Zur Prüfung des salzsauren Cocains empfiehlt E. Polenske Kaliumpermanganat (Pharm. Rundsch. 1887, 59; 207). Cocaidin $C^{17}H^{21}NO^4$ stellte O. Hesse rein her (Pharm. Ztg. 1887, 668). — Unrein ist es gleich mit Hygrin von Howard (Pharm. Journ. Trans. 18, 71), Cocaïcin von Bender und Cocainoidin von Lyons.

Sonstige Alkaloide. S. Zeisel (Monatsh. Ch. **7**, 557—596) hat Untersuchungen über Colchicin und Colchicein angestellt. Die Reinigung des Colchicins beruht auf folgenden Grundlagen: 1. auf der Fähigkeit des Chloroforms, wässerigen Lösungen das Alkaloid zu entziehen; 2. darauf, dass Chloroform, in ungenügender Menge zugesetzt, nur die färbenden Substanzen aus dem Wasser auszieht; 3. auf dem Vermögen des Colchicins mit Chloroform eine schön krystallisirende Verbindung zu geben, die erst beim Sieden mit Wasser vollständig zersetzt wird. Weitere Untersuchungen (Monatsh. Ch. **7**, 1—30) hat derselbe ausgeführt behufs Aufklärung der Constitution des Colchicins.

Aus der Wolfsfrucht, der Frucht einer im Innern Brasiliens wachsenden Solanacee (*S. grandiflora var. pulverulentum*), die davon ihren Namen trägt, dass die Schafe, die davon fressen, sterben, hat Domingos Freire ein Alkaloid dargestellt (C. r. **105**, 1075). Aus dem alkoholischen Auszug der Samen der *Anagyris foetida* erhielt Nicola Reale (Gaz. chim. **17**, 1887, 325—329) das Anagyrin, dem dieser die Formel $C^{11}H^{34}NO^8$ zuerteilt.

Zwei neue, noch nicht näher untersuchte Alkaloide haben Giacosa und Monari (Gaz. chim. **17**, 1887, 362—367) aus der Rinde von *Xanthoxylon senegalense* mit Alkohol extrahirt.

E. Schilbach hat eine Uebersicht der Berberin enthaltenden Pflanzen gegeben (Arch. Pharm. 1887, 158—159).

Die Wurzel der *Naregamia Alata*, an der Malabarküste wachsend, dient den Eingeborenen zur Bereitung eines Brechmittels. Durch Aether hat David Hooper aus der Wurzel ein Alkaloid extrahirt (Pharm. Journ. Trans. 1887, 317).

Ueber das Verhalten des Coffeins gegen Jodwasserstoffsäure, Jodmethyl, Chlorjod referirt M. Wernecke (Arch. Pharm. **26**, 233).

Das Wrightin ist von H. Warnecke (Arch. Pharm. 26, 248—261) im krystallinischen Zustande erhalten und mit dem Conessin von Faust aus *Apocynacee Holarrhena Africana* identificirt worden.

Aus dem Thee hat A. Kossel (Ber. 21, 2164) eine neue Basis, das Theophyllin isolirt von der Formel $C^7H^8N^4O^2$, das, wie er zeigt, ein Dimethylxanthin ist.

Die Synthese des Pilocarpidins und ferner des Pilocarpins aus β-Pyridin-α-milchsäure ist Hardy und Calmels gelungen (C. r. 105, 68), wie sie beim Zerfall dieser Alkaloide das Auftreten obiger Säure constatirt hatten (C. r. 102, 1116, 1250 und 1562).

Die Constitution des Emetins, $C^{30}H^{40}N^2O^5$, bespricht H. Kunz (Arch. Pharm. **225**, 461), die Bestimmung desselben Lignon (J. Pharm. Chim. **15**, 550).

Trigonellin, welches neben Cholin im Samen von *Trigonella foenum graecum* vorkommt, zerfällt nach E. Jahns (Ber. **20**, 2840) mit Salzsäure nach der Gleichung

$$C^7H^7NO^2 + HCl = C^6H^5NO^2 + CH^3Cl,$$

es ist somit das Methylbetain der Nicotinsäure.

Ueber die Darstellung des Aconitins berichtet J. Williams (Chem. and Drugg. 1887).

Ptomaine. Durch Anwendung eines Ueberschusses von Sublimatlösung zur Fällung des Pentamethylendiaminchlorhydrats hat Ladenburg dasselbe Quecksilbersalz erhalten wie Bocklisch, der das Cadaverinsalz dargestellt hatte, nämlich $C^5H^{14}N^2.2HCl.4HgCl^2$ statt wie früher $C^5H^{14}N^2.2HCl.3HgCl^2$ (Ber. **20**, 2216). — Ptomaine und Leukomaine hat A. Gautier gewonnen (Bull. acad. de méd. 1886). Uebrigens bildet sich, wie J. Guareschi (Gazz. chim. **17**, 1887, 503) festgestellt hat, nicht etwa erst das

Ptomain durch Behandeln mit Säuren und dann mit Chloroform, sondern es findet sich fertig gebildet unter den Fäulnisproducten vor, und man erhält das Ptomain $C^{10}H^{13}N$ aus gefaultem Fibrin sowol beim Ausziehen mit Chloroform wie mit Aether.

Das Cholin hat E. Schulze in Keimpflanzen nachgewiesen (Z. physiol. Ch. **11**, 365—379). Dieses Alkaloid geht nach L. Brieger (Z. klin. Med. Bd. 10, Heft 3) Ch. Gram's Ansicht zuwider beim Erhitzen der salzsäurehaltigen Lösung der Platinverbindungen nicht in Neurin über.

Durch Erhitzen von Propionaldehydammoniak mit Paraldehyd auf 210° erhielten E. Dürkopf und M. Schlaugk (Ber. **21**, 832) ein Gemisch von Basen und Kohlenwasserstoffen, aus dem das Parvolin nur durch das Quecksilberdoppelsalz rein gewonnen werden konnte. Die Untersuchung stellte das Parvolin als ein Dimethylaethylpyridin hin, das bei der Oxydation eine Tricarbonsäure gab von der Formel $C^5H^2N(COOH)^3 + 2H^2O$.

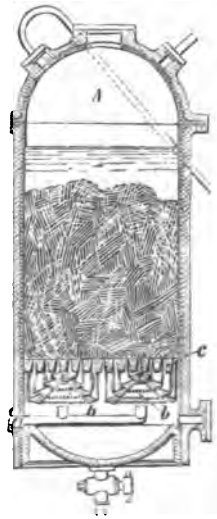
Zwei neue Basen $C^8H^{11}N$ und $C^{10}H^{15}N$ bilden sich nach Oechsner de Coninck (C. r. **106**, 858) beim Faulen des Fleisches von Seepolypen. Die erste der Basen scheint ihrem Verhalten nach zu den Dihydropyridinbasen zu gehören. Will.

XXXVIII. Farbstoffe.

1. Anorganische Farbstoffe und Anstriche.

Oscar Eyckens in Paris hat ein Verfahren und einen Apparat zur Herstellung von Bleiweiss unter Benutzung einer Lösung von salpetrigsaurem Blei angegeben (D. P. 39755). In dem mit einer Lösung von salpetrigsaurem Blei beschickten Behälter *A* liegt auf dem Rost *e* (Fig. 246) zerkleinertes Blei. Ein durch Rohr *a* einströmendes Gemisch von Kohlensäure (heissen Verbrennungsgasen) und Sauerstoff, welches durch die Kappen *b* verteilt wird, bildet einen Niederschlag von basisch kohlensaurem Blei (Bleiweiss), während in der Lösung basisch salpetrigsaures Blei entsteht, welches beständig regenerirt wird. Etwa entweichende Untersalpetersäure wird durch eine Lösung von basisch salpetrigsaurem Blei absorbirt. Der sich am Boden des Behälters *A* bildende Schlamm wird von Zeit zu Zeit abgezogen und durch eine Filterpresse in Bleiweiss und basisch salpetrigsaures Blei geschieden; letzteres wird in den Process zurückgeführt.

Fig. 246.

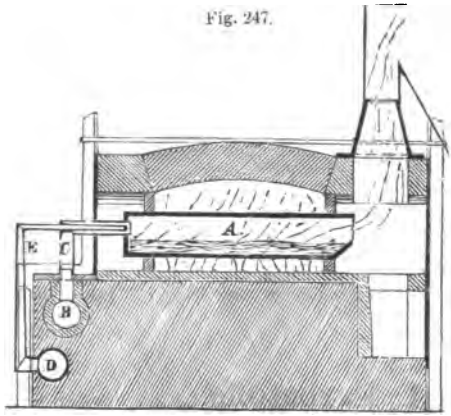


Nach Jul. Löwe (D. P. 42307) wird dadurch Bleiweiss hergestellt, dass Lösungen von neutralem Bleiacetat oder -nitrat mit Natriumbicarbonat oder

einem Gemenge desselben mit Soda gefällt werden. Das ausgewaschene Bleicarbonat wird mit einer Lösung von basisch essigsaurem Blei vermischt. Die von dem Bleiweiss getrennte, Bleiacetat enthaltende, Lösung wird durch Digeriren mit Bleiglätte wieder in basisches Salz übergeführt.

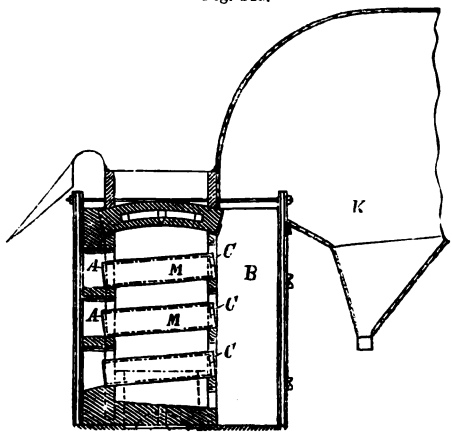
C. Freitag beschreibt eine Einrichtung zur Darstellung von rein weissem Zinkweiss aus metallischem Zink (D. P. 42564), bei welchem das bisher zur Erzielung einer rein weissen Farbe erforderliche nachträgliche Glühen dadurch vermieden wird, dass in die aussen erhitzte Retorte *A* (Fig. 247) ein Flammrohr *C*, durch welches die Generatorgase einströmen, eingeführt wird. In dasselbe wird ein besonderes Luftzuführungsrohr *E*, welches durch den Canal *D* mit der äusseren Luft communicirt, behufs schnellerer Oxydation und vollständiger Verbrennung der Coksgase eingeschaltet.

Fig. 247.



Ein Verfahren zur directen Darstellung von Zinkweiss aus zinkhaltigen Erzen wird von St. Paul de Sinçay (D. P. 41063) angegeben: Die von aussen zu heizenden Muffeln *M* (Fig. 248) werden mit dem Gemisch von Erz und Kohle beschickt. Die zunächst aus den Muffeln hervortretenden Kohlenwasserstoffe u. s. w. entweichen, nachdem man die Verbindung mit der Absetzkammer *K* vollständig aufgehoben hat, auf der Vorderseite des Ofens bei *A*, während beim Auftreten der Zinkdämpfe *A* geschlossen und *C* geöffnet wird. In *B* oxydiren sich dieselben, und das reine Zinkweiss wird in Absetzkammern *K* gesammelt.

Fig. 248.



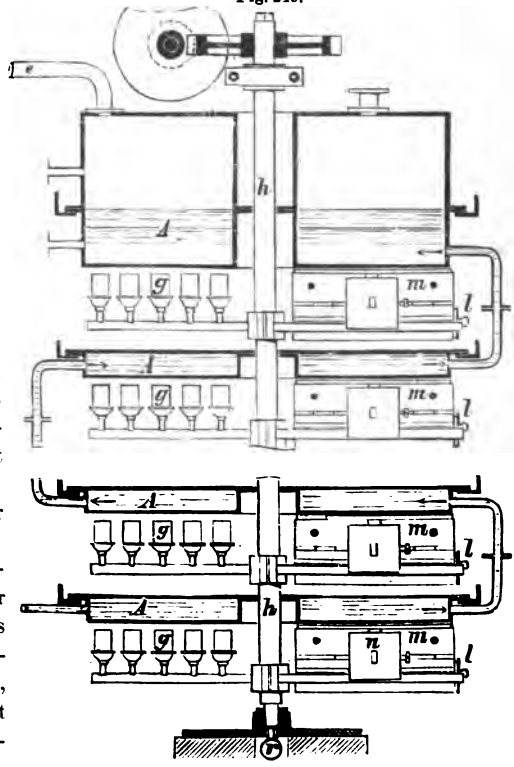
H. Gunn in Edinburgh beschreibt (E. P. 955 v. 21. Jan. 87) Neuerungen in der Fabrikation von Schwefelzink. Sehr fein zerkleinertes Zinkerz, am besten Blende, wird bei mässiger Temperatur geröstet, wobei im wesent-

lichen Zinksulfat entsteht. Etwa entstandenes Zinkoxyd wird gegen Ende des Röstprocesses durch Zusatz von fein gepulvertem Schwefelkies in Sulfat verwandelt, worauf die Masse noch zur Umwandlung der letzten Spur von Zinkoxyd mit wenig Schwefelsäure befeuchtet und ausgelaugt wird. Die erhaltene Zinksulfatlösung wird nach schwachem Ansäuern zur Fällung von Blei, Zinn, Cadmium, Wismuth, Silber, Arsen, Kupfer und Antimon mit granulirtem Zink versetzt, durch vorsichtigen Zusatz von Chlorkalklösung das Eisen gefällt und filtrirt. Zu der schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösung wird Schwefelbaryum gesetzt, der Niederschlag getrocknet, in einem Strom von schwefliger Säure erhitzt und gemahlen; er ist als weisse Farbe zu verwenden. — Aus dem rohen Schwefelbaryum erhält man eine barytfreie Lösung, indem man aus der concentrirten und filtrirten Flüssigkeit zuerst Barythydrat auskrystallisiren lässt und dann solange Schwefelwasserstoff einleitet, bis durch Chlormagnesium kein Niederschlag mehr entsteht oder indem man so lange Salzsäure zusetzt, bis die Chlormagnesiumreaction ausbleibt.

Georg Buchner, Ueber Schwefelcadmium und über die verschiedenen Cadmiumfarben des Handels (Chem. Z. 1887, S. 1087 u. 1107).

Manganchromat, durch Fällen eines Mangansalzes durch Kaliumchromat in der Siedhitze als tiefbraunes Pulver erhalten, welches nach dem Trocknen dunkelbraun ist und an Schönheit der Farbe den Manganbister fast übertrifft, kann nach Dingl. **264**, 48 mit Vorteil zur Erzielung eines satten Braun auf Holz verwendet werden. Zu diesem Zwecke wird das Holz zuerst mit Mangansulfat gebeizt, sodann mit Kaliumchromat überstrichen und bei höherer Temperatur getrocknet.

Fig. 249.



Rob. Dreyer construirte eine Einrichtung zur Darstellung von Russ bei gleichzeitiger Dampfgewinnung (D. P. 40909, Fig. 249). Mehrere mit einander verbundene, ge-

schlossene und constant gekühlte Gefässe *A* mit flachem Boden dienen zum Auffangen des Russes und bilden als Ganzes einen Dampfkessel. Unter den einzelnen Gefässen *A* befinden sich Brennvorrichtungen *g*, die mit einer rotirenden Welle *h* verbunden sind. Der sich bildende Russ wird durch mit derselben Welle verbundene Abstreicher *m* gewonnen und fällt in die gleichfalls rotirenden Kasten *l*. Der Brennstoff wird zu den Brennern aus der Leitung *r* durch die rotirende Welle *h* zugeführt.

K. Schnitger stellt (D. P. 42469) zur Beschleunigung und Erleichterung der Technik der Oelmalerei härtbare Oelfarben her, indem er die Farbkörper unter Zusatz von Schellack mit Carnaubawachs oder Palmwachs fein verreibt. Dieselben lassen sich nach dem Auftragen auf die Bildfläche durch kurzes Erwärmen auf 40—80°, am besten mit Hilfe eines Reflectors, härten, so dass sie dann zur weiteren Uebermalung geeignet sind. Der neue Malgrund, hergestellt durch Ueberziehen der gebräuchlichen Unterlagen mit einer Mischung aus Wachs mit Fetten und Harzen, ist bei gewöhnlicher Temperatur für das Bindemittel der Oelfarben undurchlässig, saugt aber bei 40—80° einen Teil desselben auf, so dass auch in diesem Falle durch kurzes Erwärmen der frisch bemalten Stelle ein schnelles Erhärten der Farbe erfolgt.

Ein Verfahren zur Herstellung von gekräuseltem Flitterbrocat aus naturfarbigen oder gefärbten Metallen beschreiben (D. P. 39356), J. L. & P. Weidner. Die platt gestampften Flitter, welche aus ebenen Plättchen bestehen, werden auf eine rauhe Fläche gebracht, welche aus grobem Papier, rauhem Leder oder irgend einem anderen rauhen Stoff bestehen kann. Mit einer gleichfalls mit rauher Oberfläche versehenen Scheibe wird nun ca. eine halbe Stunde lang auf den Flittern herumgerieben, wodurch sie eine gewölbte bezw. gekräuselte Form bekommen. Dieselbe verleiht den Flittern ein hübscheres, plastisches Aussehen.

B. Natürliche organische Farbstoffe.

Zander in Waldhof bei Mannheim wandelt den in Wasser schwer löslichen Farbstoff von Sandelholz und dgl., das Santalin, in einen in Wasser löslichen Farbstoff um, indem das in Wasser fast unlösliche Extract der Farbhölzer trocken und fein gepulvert mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure, z. B. 100 kg Extract mit 600 kg englischer Schwefelsäure auf etwa 35—45° oder bei Anwendung einer Schwefelsäure mit etwa 10 Proc. SO^3-Gehalt 100 kg Extract mit 400 kg Säure, in der Kälte behandelt wird, bis eine Probe sich in Wasser löst. Die Mischung wird dann in die etwa fünffache Menge concentrirter Kochsalzlösung gegossen, wobei sich der Farbstoff abscheidet. (D. P. 41184).

Cazeneuve und Hugounenq haben gefunden, dass das aus dem mit Kalk behandelten Sandelholz gewonnene Pterocarpin aus zwei Körpern besteht. Aus der ätherischen Lösung desselben krystallisiren Blättchen von der Zusammensetzung $C^{10}H^8O^3$, die jetzt als Pterocarpin bezeichnet werden.

ferner in langen Nadeln das Homopterocarpin $C^{12}H^{12}O^3$, welches in kaltem Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist. (C. r. **104**, 1722).

Nach Niederstadt (Arch. Pharm. **225**, S, 73) wird Saffran besonders durch Kochsalz, starken Wassergehalt, auch wol durch Glycerinzusatz verfälscht. Guter Saffran soll nicht mehr als 5·8 Proc. Asche und 14 Proc. Wasser enthalten.

C. Liebermann und M. Römer haben den Farbstoff der Alkannawurzel aus einem durch Extraction derselben mittelst Petroleumäther gewonnenen Producte rein dargestellt. Die Zusammensetzung entspricht $C^{15}H^{12}O^4$ oder $C^{15}H^{14}O^4$, welch' letztere Formel schon von Carnelutti und Nasini (Ber. **18**, 1514) angegeben worden ist. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Alkannin Methylanthracen. (Ber. **20**, 2428).

Liebermann und Bergami haben aus frischer kaukasischer Krappwurzel durch Extraction mit absolutem Alkohol die Ruberythrinsäure dargestellt. Dieselbe bildet citrongelbe seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 258 bis 260°, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer, noch schwerer in absol. Alkohol, sowie in Aether, löslich sind. Die Säure ist identisch mit der Rubiansäure von Schunck und hat die Zusammensetzung $C^{26}H^{28}O^{14}$, wonach die Angabe von Rochleder ($C^{20}H^{22}O^{11}$) zu corrigiren ist. Die Formel entspricht auch gut dem Zerfall des Glucosids in Alizarin und Zucker:

$$C^{26}H^{28}O^{14} + 2H^2O = C^{14}H^8O^4 + 2C^6H^{12}O^6$$ (Ber. **20**, 2241).

O. Bergami fand in kaukasischem Kropp von Derbent 5 bis 6 Proc. Rohglycosid, 1·5 bis 3 Proc. rohen Rohrzucker und 3 bis 4 Proc. freien Rohfarbstoff. (Ber. **20**, 2247).

R. E. Schmidt hat den Farbstoff des Lacdye dargestellt und eingehend untersucht. In dem aus dem Stocklack gewonnenen Lacdye ist der Farbstoff als unlösliche Kalkverbindung enthalten, und zwar in einer Menge von 10 bis 13 Proc., während früher 50 Proc. angegeben wurden. Schmidt nennt denselben Laccaïnsäure; die Zusammensetzung ist $C^{16}H^{12}O^8$. Die Säure löst sich in Alkalien mit tiefroter Färbung und verhält sich sehr ähnlich der Carminsäure. (Ber. **20**, 1285).

Nach dem Centralbl. f. Textilind. 1888, 196 hat sich in Liverpool eine Gesellschaft gebildet, um Indigo aus Westafrika, wo die Indigopflanze wild wächst, zu importiren. Diese wilde Indigopflanze soll einen grösseren Ertrag an Farbstoff gewähren, als die cultivirten Sorten.

L. Brühl hat bei einer Untersuchung der Farb- und Gerbstoffextracte gefunden, dass mehr als die Hälfte aller Blauholzextracte verfälscht sind. Als Verfälschungsmittel dienen am häufigsten, Melasse, Dextrin, Glaubersalz, Kreide und gewisse Gerbstoffextracte, z. B. Kastanienextract. Die Ermittelung des Aschengehaltes genügt natürlich nicht, um Menge und Beschaffenheit der Verfälschung festzustellen. Indessen wird als obere Grenze für reine Extracte ein Aschengehalt von 3 Proc. angegeben; eine geringere Aschenmenge ist aber kein Beweis für die Reinheit des Extracts. — Bei

den Gelbholzextracten wurden als Verfälschungen ausser Melasse und Dextrin noch Glycerin, Zinksulfat, Alaun, Quercitron-, Curcumaextract, Anilinfarben u. s. w. nachgewiesen. Curcuma ist durch einen Färbeversuch mit ungebeizter Wolle nachzuweisen, welche dadurch gelb gefärbt wird, nicht aber durrh Morin. (Färberei-Musterz. 1888, 109).

Breinl bespricht (Mitt. techn. Gew.-Mus. Wien 1888) die Methoden zur Prüfung der Orseilleextracte auf Verfälschungen.

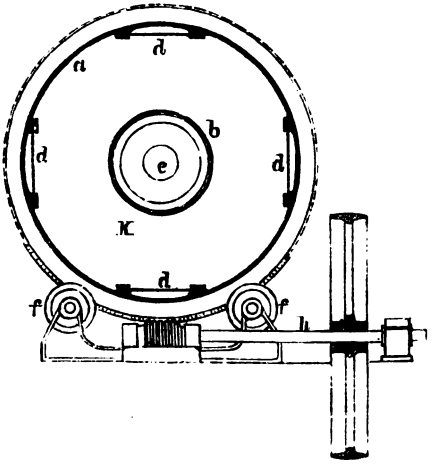
Ch. Rawson hat die Methoden zur Analyse des Indigo geprüft. Er empfiehlt als genaueste die folgende: 1 g Indigo wird mit Wasser angerieben und mit 500 bis 600 cbcm Kalkwasser in eine mit vierfach durchbohrtem Stopfen verschlossene Flasche gefüllt. Durch die eine Bohrung reicht bis auf den Boden der kürzere Schenkel eines Hebers, dessen äusserer längerer Schenkel durch Schlauch und Quetschhahn geschlossen ist. In der zweiten Bohrung steckt ein mit Hahn versehener Fülltrichter, in der dritten ein bis auf den Boden reichendes Gaszuleitungsrohr, in der vierten ein Gasableitungsrohr. Man leitet nun Wasserstoff in die Flasche und lässt bei einer Temperatur von 80° aus dem Fülltrichter 150 cbcm Natriumhydrosulfitlösung (nach Schützenberger hergestellt) einfliessen und lässt $^1/_2$ Stunde sieden. Nach dem Absetzen hebert man 500 cbcm Flüssigkeit ab und leitet durch dieselbe einen Luftstrom. Das ausgeschiedene Indigotin wird abfiltrirt, bei 100° getrocknet und gewogen. Zugleich ausgeschiedenes Indigrot kann durch Extraction mit Alkohol vom Indigotin entfernt werden. (Chem. N. 1888, 7).

O. Korschelt in Zittau stellt ein Blauholzextract her, von dem 100 Tle. beim Färben so ausgiebig sind wie 160 Tle. des bisherigen Extracts, indem er dem Wasser, das zur Extraction des Blauholzes dient, Alkalisalze schwacher Säuren, also z. B. die Borate, Phosphate oder Silicate der Alkalien zusetzt. Das Verhältnis soll ein solches sein, dass, wenn die gesamten in der Farbstofflösung befindlichen festen Bestandteile als Hämatoxylin gerechnet werden, auf 1 Mol. derselben 1 Mol. Alkali kommt. Die Lösung wird bis zum spec. Gew. 1·27 eingedampft; bei weiterem Eindampfen wird der aus dem Hämatoxylin entstandene Farbstoff in nicht färbende Producte zersetzt. Man kann auch fertiges in gewöhnlicher Weise hergestelltes Blauholzextract mit einer Lösung genannter Alkalisalze versetzen, wobei ebenfalls die Concentration von 1·27 spec. Gew. inne zu halten ist. (D. P. 42670).

Ein von Dahl & Co. angegebener Apparat zur Fermentation von Blauholz besteht aus einer eisernen Trommel *a* und einem im Innern derselben concentrisch angebrachten, mit Siebwandung versehenen Cylinder *b*. Die Trommel hat auf der inneren Fläche mit Siebboden versehene Canäle *d*, welche, axial gerichtet, die ganze Trommel durchziehen und an ihrem hinteren Ende in das abgewandte Ende der hohlen Achse *c* münden. Durch die Achse *c* strömt von der Vorderseite 30° warme, mit Feuchtigkeit gesättigte Luft ein, wird durch das Sieb *b* gleichmässig verteilt, durchdringt die in *k* liegende Füllmasse und tritt dann durch die Canäle *d* und die Achse *c* nach

der anderen Seite aus. Der Apparat ruht auf Rollen *f* und Lagerböcken für die Achse; durch das Triebwerk *h* kann derselbe in drehende Bewegung versetzt werden. (D. P. 42322.)

Fig. 250.



C. Künstliche organische Farbstoffe.

1. Rohstoffe und Zwischenproducte.

G. Lunge und J. Schmid haben Coksofenteere untersucht, und zwar einen Teer von der Zeche Germania bei Dortmund, wo die aus dem Coppée-Ofen hervorgegangenen Oefen von Hoffmann u. Otto[1]) benutzt werden, und einen Teer von der Zeche Hibernia u. Shamrock, wo die von Otto für äussere Gasfeuerung eingerichteten Bienenkorböfen[2]) in Gebrauch sind. Nach der nur mühsam auszuführenden Entwässerung wurden die Teere der fractionirten Destillation unterworfen. Folgende Resultate wurden erhalten:

	Germania-Teer	Hibernia-Teer
Vol. Gew. bei 15°:	1·1198	1·1368
Es sind enthalten	in 1000 g	in 1000 g
Leichtöl (bis 170°) . . .	65·5 g = 74·3 cbcm	48·3 g = 52·4 cbcm
Mittelöl (bis 230°) . . .	105·4 g = 101·6 „	141·4 g = 139·7 „
Schweröl (bis 270°) . . .	76·2 g = 73·3 „	99·9 g = 97·7 „
Anthracenöl	443·5 g	226·5
Pech	305·5	434·1
Wasser		38·4
Verlust	3·9	10·9
Leichtöl.		
Reinigungsverlust	18·42 Vol. Proc.	33·05 Vol. Proc.
(davon Phenole 3·80)		(5·92)
Destillat von 78—100° . . .	8·11 Vol. Proc.	} 24·99 „ „
„ „ 100—140° . . .	17·56 „ „	
Vol. Gew. des Destillats bis 140° bei 15°	0·869 „ „	0·862 „ „
Destillationsrückstand	55·91 „ „	42·96 „ „
Mittelöl.		
Phenole (roh)	26·0 „ „	37·66 „ „
Naphtalin (roh)	43·0 Gew. Proc.	7·76 Gew. Proc.
Schweröl.		
Phenole	11·0 Vol. Proc.	18·33 Vol. Proc.
Rohnaphtalin	43·6 Gew. Proc.	4·40 Gew. Proc.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 6, 206. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 247.

	Germania-Teer	Hibernia-Teer
	Anthracenöl.	
Rohantracen =	4·13 Proc. des Teers	0·93 Proc.
(enthält Reinanthracen	12·9 Proc.)	(25·67) „
Pech. Erweichungspunkt	165°	160°
Gehalt an Kohlenstoff	51·56 Proc.	42·44 „

Aus diesen Resultaten und der näheren Untersuchung der einzelnen Teile ergiebt sich folgende Zusammenstellung der aus den Teeren zu gewinnenden Producte.

	Germania-Teer.	Hibernia-Teer
Anilinbenzol	1·68	1·12
Schwere Naphta	3·64	2·06
Rohnaphtalin aus Mittelöl	4·54	1·09
Rohnaphtalin aus Schweröl	3·15	0·44
Insgesamt	7·69	1·53
Rohphenole aus Leichtöl	0·25	0·28
Rohphenole aus Mittelöl	1·56	4·90
Rohphenole aus Schweröl	0·42	1·75
Insgesamt	2·23	6·93
Anthracen, berechnet als 33 proc. Waare	1·59	0·72
Kreosotöl = Mittelöl + Schweröl, minus Phenole und Naphtalin	8·24	15·67
Anthracenöl, filtr. von Anthracen	42·76	21·93
Pech (sehr hartes)	30·55	43·41
Wasser	...	3·84
	98·38	97·21

Es geht hieraus hervor, dass besonders der Germaniateer an Wert dem besten Gasteer gleichkommt (Chem. Ind. **10**, 337).

Ein Verfahren zur Trennung des Paratoluidins aus seinen Mischungen mit Orthotoluidin und Anilin von A. Wülfing in Elberfeld (D. P. 40424) beruht darauf, dass, wenn man das genannte Gemisch mit gleichen Molecülen Schwefelsäure im Luftbade auf 170 bis 175° 4 bis 5 Stunden lang erhitzt, nur Anilin und Orthtooluidin in ihre Sulfosäuren verwandelt werden, während das Paratoluidin bei den obigen Bedingungen als schwefelsaures Salz zurückbleibt. Erst bei bedeutend energischerer Sulfurirung durch längere Einwirkung bei höherer Temperatur wird das schwefelsaure Paratoluidin in seine Sulfosäure übergeführt. Man mischt das Basengemisch (Rohtoluidin oder die Échappés der Fuchsinfabrikation) auf bleiernen Hurden mit dem gleichen Gewicht englischer Schwefelsäure oder die schwefelsauren Salze mit $^1/_2$ Tln. Schwefelsäure. Die Hurden werden nun so lange im Luftbade auf 170 bis 175° erhitzt, bis eine alkalisch gemachte Probe bei der Destillation mit Wasserdampf reines Paratoluidin abgiebt. Hierzu genügen in der Regel 4 Stunden. Alsdann entfernt man die Hurden aus dem Ofen, versetzt den Inhalt, welcher eine hellgraue, feste Masse darstellt, in einem mit Rührwerk versehenen Montejus mit Kalkbrei bis zur alkalischen Reaction und bläst durch eingeleiteten Wasserdampf das Paratoluidin ab. Nach beendeter Destillation drückt man den Inhalt des Montejus durch eine Filterpresse ab und trennt auf diese Weise den Gyps von der Lösung der Kalksalze der

Orthotoluidinsulfosäure bezw. der Mischung dieser Säure mit der Sulfanilsäure.[1])

Ein Verfahren zur Trennung des Roh-Xylidins in die für die Farbentechnik wichtigen Isomeren von L. Limpach in Höchst a. M. (D. P. 39947) ist auf die Thatsache gegründet, dass Metaxylidin ($CH^3 : CH^3 : NH^2 = 1:3:4$) mit Essigsäure ein schön krystallinisches Salz giebt, die übrigen Isomeren dagegen nicht. Durch Abschleudern des Acetats erhält man das Metaxylidin sofort ganz rein. Dasselbe macht 40 bis 50 Proc. des Rohxylidins aus. Man setzt zweckmässig nur so viel Essigsäure zu, als der durch einen Vorversuch gefundenen Menge an Metaxylidin entspricht. Aus den Mutterlaugen gewinnt man das Paraxylidin ($CH^3 : NH^2 : CH^3 = 1:2:4$) als salzsaures Salz in einer Menge von 20 bis 25 Proc. Die Mutterlauge enthält dann fast nur noch die isomeren Orthoxylidine.

Nach den bis jetzt bekannten Methoden bildeten sich bei der Darstellung von dem für die Farbenindustrie so wichtigen Orthonitrophenol etwa 50 Proc. des wenig wertvollen Paranitrophenols. Nach dem D. P. 43515 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld ist die Darstellung des Orthonitrophenols ohne Bildung von Nebenproducten dann möglich, wenn man die Carbolsäure zuerst in bekannter Weise in Paraphenolsulfosäure überführt, diese mit Salpetersäure oder mit Salpeter- und Schwefelsäure nitrirt und die so gebildete Nitrosulfosäure dann nach der von Armstrong (Ber. **16**, 2750) und Kelbe (Ber. **19**, 92) für die Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe mitgeteilten, aber auf Nitrophenolsulfosäure bisher nicht angewendeten Methode durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf in Ortho-Nitrophenol umwandelt. In einer emailirten, in einem Oelbade befindlichen Destillirblase wird ein Salz der Orthonitroparaphenolsulfosäure mit der berechneten Menge Schwefelsäure von 60° B. versetzt und nun, während das Oelbad auf ca. 150° C. erhitzt wird, überhitzter Wasserdampf von mehr als 150° C. eingeblasen. Es spaltet sich Schwefelsäure ab und Orthonitrophenol destillirt mit dem Wasserdampf über.

Bei der Darstellung von Azoxybenzol durch Behandlung von Nitrobenzol mit Alkohol und Alkalihydrat ist die Ausbeute infolge der Bildung sog. Metallimidverbindungen sehr gering. Von Dechend giebt nun im D. P. 43230 an, dass Zinkstaub, mit oder ohne Eisen, unter Anwendung concentrirter Lösungen indifferenter Salze leicht ein Gemenge von Azoxybenzol und Anilin erzeugt. Eine Lösung von Chlorcalcium, deren Siedetemperatur zwischen 103 und 115° liegt, wirkt besonders gut. Man erhitzt das Gemenge der drei Stoffe oder trägt den Zinkstaub allmälig in das erhitzte Gemisch von Nitrobenzol und Salzlösung oder setzt dem erwärmten Nitrobenzol einen Brei von Zinkstaub und Salzlösung zu. Der Verf. behauptet, dass nicht die Erhöhung der Temperatur durch die Lösung des Salzes, sondern dieses selbst das Wirksame bei diesen Reductionen sei.

[1]) Vgl. auch Techn.-chem. Jahrb. **9**, 469.

Der Patent-Anspruch ist gerichtet auf ein Verfahren zur Darstellung von Azoxybenzol, Orthoazoxytolulol, Paraazoxytoluol, flüssigem Azoxyxylol, Azoxynaphtalin aus den ihnen entsprechenden Nitroverbindungen durch Zinkstaub, mit oder ohne Eisen, unter Anwendung der wässerigen Lösungen von Calciumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, Kaliumcarbonat, Kaliumacetat.

Ewer und Pick in Berlin haben eine neue α-Naphtylaminsulfosäure aus der Monosulfosäure des Acetnaphtalids dargestellt. D. P. 42874. Wenn die Acetylverbindung des α-Naphtylamins bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur mit rauchender Schwefelsäure von 20 bis 25 Proc. Anhydridgehalt behandelt wird, so entsteht die Monosulfosäure dieses Körpers, aus welcher durch Kochen mit Säuren oder Alkalien die Acetylgruppe leicht wieder entfernt werden kann. Um die in Wasser leicht lösliche acetylirte Sulfosäure von der überschüssigen Schwefelsäure zu trennen, führt man sie in das Calcium- oder Baryumsalz über. Schon beim Eindampfen der wässerigen Lösung dieser Salze tritt die Acetylgruppe aus. Bei mlängeren Kochen mit Wasser scheidet sich die α-Naphtylaminsulfosäure grösstenteils in Krystallen ab. Aus der Mutterlauge wird die Säure durch Ueberführung in das Kalksalz gewonnen. Die Säure unterscheidet sich von den bisher bekannten Monosulfosäuren des α-Naphtylamins, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

	Habitus der Säure	Löslichkeit in Wasser bei 15°	Benzyliden-Verbindung	Farbstoff aus der Diazoverbindung und β-Naphtol	Fluorescenz der Lösungen
Naphtionsäure . . .	Nadeln 1 aq.	4030 bis 4504	gelbe Blättchen	Roccellin	rotblau
Säure von Schmidt, Schaal und Cleve .	Nadeln 1 aq.	?	?	?	grün gleich der Naphtionsäure, nur schwächer grünlich
Säure von Witt . . .	Flocken 0 aq.	940	Nadeln	blauer als Roccellin	
Säure von Acetnaphtalid	Nadeln 0 aq.	465	Nadeln	gelber als Roccellin	kaum bemerkbar

Bei den Verfahren, die bisher zur Darstellung von α-Naphtylamindisulfosäuren angewendet wurden, entstehen immer Gemenge isomerer Säuren, für die ein gutes Trennungsverfahren nicht vorhanden war. Ein solches besteht nach dem D. P. 41957 von Dahl & Co. in Barmen in der verschiedenen Alkohollöslichkeit der Calciumsalze. Wird das Kalksalzgemenge der α-Naphtylamindisulfosäuren, erhalten durch Sulfurirung von einem Teil α-Naphtylamin mit 4—5 Tln. 25 proc. rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 120° bis zur vollständigen Wasserlöslichkeit einer Probe, mit 10 Tln. 96-proc. Alkohols ausgekocht, so gehen über 50 Proc. des Gemenges in Lösung. Die Säure des in Lösung gegangenen Kalksalzes ist in Wasser äusserst leicht löslich und kann nicht abgeschieden werden. Der im starkem Alkohol unlösliche Teil besteht aus einem Gemenge von zwei

Säuren. Beim Auskochen desselben mit 85-proc. Alkohol geht etwa die Hälfte in Lösung. Wird aus dem gelösten Kalksalz das Natronsalz hergestellt und dessen wässerige Lösung mit Salzsäure versetzt, so fällt eine zweite Säure in Nädelchen aus. Setzt man zur wässerigen Lösung des Natronsalzes, welches dem ungelösten Kalksalz entspricht, Salzsäure, so fällt die freie α-Naphtylamindisulfosäure als weisses Pulver aus. Diese Säure unterscheidet sich scharf von allen bisher bekannten α-Naphtylamindisulfosäuren. Ein Verfahren zur Gewinnung eines Säuregemenges, welches diese Säure in einer Menge von 75 Proc. enthält, besteht in der allmäligen Einführung einer Sulfogruppe in die Naphthionsäure bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur. Das Quantum des in der Schwefelsäure gelösten Anhydrids muss die theoretisch zur Sulfurirung nötige Menge um ungefähr die Hälfte übersteigen, da die Einwirkung anderenfalls zu langsam vor sich geht. Erwärmung hat die Entstehung von Trisulfosäure zur Folge; schon eine halbstündige Einwirkung bei 75° genügt, um sehr beträchtliche Mengen in dieselbe überzuführen. Beim Auskochen der Kalksalze des Säuregemenges mit 85 proc. Alkohol bleibt das Calciumsalz der neuen Säure ungelöst zurück.

Man kennt bis jetzt drei in Wasser schwer lösliche Monosulfosäuren des β-Naphtylamins (D. P. 20760 der Bad. Anilin- und Sodafabrik[1]), 22547 Brönner's[2]) und 29084 von Dahl & Co.)[3]). Wenn viel Schwefelsäure von 85° B. auf β-Naphtylamin bei einer 170° nicht übersteigenden Temperatur einwirkt, so entsteht nach dem D. P. 39925 der Farbenfabriken vorm. J. Bayer & Co. in Elberfeld eine vierte in Wasser schwer lösliche Sulfosäure.

Die α-Monosulfosäure des β-Naphtylamins (D. P. 20760) giebt ein in Alkohol schwer lösliches Natriumsalz und liefert mit Tetrazodiphenylchlorid grüngelbe Farbstoffe.

Die β-Monosulfosäure (D. P. 22547) giebt ein in Alkohol leicht lösliches Natriumsalz, in heissem Alkohol fünfmal leichter löslich als in kaltem, ein in glänzenden Nadeln krystallisirendes in Wasser schwer lösliches Baryumsalz; liefert mit Tetrazodiphenylchlorid einen roten in Wasser schwer löslichen Farbstoff, mit Tetrazoditolylchlorid ein schönes in Wasser leicht lösliches Rot.

Die γ-Monosulfosäure (D. P. 29084) bildet in Alkohol leicht lösliche Alkalisalze, und zwar in heissem und kaltem Alkohol gleich lösliche, ein in kleinen Warzen krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches Baryumsalz und liefert mit Tetrazodiphenylchlorid ein in Wasser schwer lösliches Rot, mit Tetrazoditolylchlorid ein wenig wertvolles Orange.

Die neue δ-Monosulfosäure (D. P. 39925) krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, bildet in Alkohol leicht lösliche Alkalisalze, welche kleine glänzende Blättchen von rötlich blauer Fluorescenz darstellen. Das in kochendem Wasser leicht lösliche Baryumsalz krystallisirt in

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 5, 469. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 5, 467. — [3]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 439.

glänzenden Blättchen. Mit Tetrazodiphenylchlorid entsteht ein in Wasser leicht löslicher roter Farbstoff, mit Tetrazoditolylchlorid ein prachtvolles bläuliches Rot.

Nach dem D. P. 41505 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. entsteht die β-Naphtylamin-δ-Monosulfosäure in glatterer Weise, wenn man an Stelle von freiem β-Naphtylamin dessen Salze, zumal das schwefelsaure β-Naphtylamin, anwendet. 100 kg trockenes schwefelsaures β-Naphtylamin werden in 300 kg 66 proc. Schwefelsäure, welche auf 160 bis 170° C. erhitzt ist, eingetragen; die dann gebildete Lösung wird 1 Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Man giesst die Schmelze in Wasser und filtrirt die sich abscheidende Sulfosäure, welche nur geringe Mengen der β-Sulfosäure enthält, ab. Durch Herstellung der Kalk- und Natronsalze und Umkrystallisiren derselben erhält man die δ-Säure rein.

Ferner haben die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. gefunden, dass, wenn die von Dahl (D. P. 29084, 32271 und 32276[1]) durch Einwirkung 66grädiger Schwefelsäure auf schwefelsaures β-Naphtylamin bei Temperaturen unter 25° erhaltene γ-Monosulfosäure für sich oder auch mit Schwefelsäure (in einem Process) auf höhere Temperatur, 160—170°, erhitzt wird, dieselbe sich in die isomere β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure umlagert (D. P. 42272).

Nach dem D. P. 42273 ist dies auch mit der β-Naphtylamin α-Monosulfosäure des Patentes No. 20760, welche am besten aus der entsprechenden β-Naphtol-α-Monosulfosäure des Patentes 18027 durch Erhitzen derselben mit Ammoniak entsteht, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf über 150° der Fall.

Dieselbe zur Herstellung sehr wertvoller roter Tetrazodiphenyl- etc. Farbstoffe wichtige Säure, aber anscheinend in grösserer Reinheit und besserer Ausbeute, erhält Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M. nach dem D. P. 43740 durch Erhitzen der im D. P. 42112 (s. unten) beschriebenen neuen Naphtolmonosulfosäure F mit Ammoniak. Die durch Austausch der OH-Gruppe gegen NH^2 entstehende Säure wird als Naphtylaminsulfosäure F bezeichnet. Man kann entweder z. B. 50 kg F-naphtolsulfosaures Natron mit 100 kg Ammoniak (20 Proc.) 6 Stunden auf 250° im Autoclaven erhitzen oder, unmittelbar von der α-Naphtalindisulfosäure ausgehen und dieselbe mit NaOH und NH^3 erhitzen. Z. B. 33 kg α-naphtalindisulfosaures Natron werden in einem Autoclaven mit 25 kg Natronlauge von 40 Proc. 10 Stunden auf 200–250° erhitzt und hierauf 7 kg Chlorammonium oder die äquivalente Menge eines anderen Ammoniaksalzes in 20 l Wasser gelöst, zugesetzt und die Temperatur weiter 10 Stunden lang auf 200—250° gehalten. In beiden Fällen scheidet sich beim Ansäuern der in kochendem Wasser gelösten Reactionsmasse die F-Naphtylaminsulfosäure als weisser krystallinischer Niederschlag aus; derselbe wird nach dem Erkalten abfiltrirt und durch Auswaschen mit Wasser völlig rein erhalten. Die Lösungen der Salze der F-Säure

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 413, 414.

fluoresciren rotviolet. Das Natriumsalz ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt in Nadeln. Beim Behandeln mit salpetriger Säure löst sich die Säure mit gelblicher Farbe zu der in Wasser sehr leicht löslichen Diazoverbindung. Diese vereinigt sich mit Aminen und Phenolen zu einer Reihe von Farbstoffen, die durch dunkle Töne sich von den analogen unterscheiden.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin hat in den D. P. 44248 und 44249 Verfahren zur Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der β-Napthylamin-β-monosulfosäure, die jene bei der Darstellung nach dem Bayer'schen Verfahren immer verunreinigt, angegeben. Das erste Verfahren gründet sich auf die Thatsache, dass die Kupfersalze der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure eine sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser besitzen. Während das β-naphtylamin-β-monosulfosaure Kupfer musivgoldglänzende Krystalle bildet, welche in kaltem Wasser kaum, in heissem wenig löslich sind, wird das Kupfersalz der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure selbst von kaltem Wasser mit Leichtigkeit in Lösung gehalten. Man kann daher so verfahren, dass man 20 kg des Natronsalzes eines Gemisches der beiden Säuren in 300 l kochendem Wasser auflöst und diese Lösung mit einer Auflösung von 10 kg Kupfervitriol in 30 l Wasser versetzt. Man lässt hierauf das Gemisch etwas erkalten und filtrirt dann das ausgeschiedene Kupfersalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure ab. Aus der Lösung kann die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschieden werden, oder man setzt das Kupfersalz der δ-Säure mit Soda in das Natronsalz um. Um die δ-Säure chemisch rein zu erhalten, empfiehlt sich die Umwandlung in das Baryumsalz und Umkrystallisation derselben.

Nach dem D. P. 44249 gestatten auch die Bleisalze eine Trennung der Säuren. Während das Bleisalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure bei dem Zusatz von essigsaurem oder salpetersaurem Blei zu einer Lösung des Natronsalzes der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure sofort sich abscheidet, wird das Bleisalz der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure sogar von kaltem Wasser lange Zeit in Lösung gehalten. Man löst also 20 kg des Natronsalzes eines Gemisches der beiden Säuren in 300 l kochendem Wasser und versetzt diese Lösung mit einer Auflösung von 13 kg salpetersaurem oder essigsaurem Blei in 30 l Wasser. Man lässt hierauf erkalten und filtrirt dann das ausgeschiedene Bleisalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure ab.

Werden nach D. P. 41506 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld α- oder β-naphtylaminsulfosaure Salze für sich oder in Gegenwart von Alkalien mit Alkylhalogenen, alkylschwefelsauren Salzen oder anderen alkylirenden Mitteln behandelt, so bilden sich graduell nach einander die mono- oder dialkylirten Naphtylaminsulfosäuren, z. B.:

$$C^{10}H^6\begin{matrix}NH^2\\SO^3Na\end{matrix} + SO^2\begin{matrix}OCH^3\\ONa\end{matrix} = CH^6\begin{matrix}NH\cdot CH^3\\SO^3H\end{matrix} + Na^2SO^4.$$

Zur Gewinnung von Methyl-β Naphtylamin-β-Monosulfosäure werden

100 kg β-naphtylamin-β-monosulfosaures Natron (Brönner) mit 500 l Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und mit einer wässerigen Lösung von 55 kg methylschwefelsaurem Natron in einem Autoclaven 10 Stunden auf 180 bis 200° C. erhitzt. Es bildet sich die freie methylirte β-Naphtylaminsulfosäure, welche durch Abfiltriren von etwa unverändertem Natronsalz getrennt werden kann.

Die Aethyl-β-Naphtylamin-δ-Monosulfosäure entsteht, wenn 100 kg des Natronsalzes der β-Naphtylamin-δ-Monosulfosäure in 800 l Wasser gelöst und in einem ausgebleiten eisernen Druckkessel mit 24 kg Chloräthyl oder 24 kg Bromäthyl oder 54 kg Jodäthyl einige Stunden auf 100 bis 110° C. erhitzt werden, bis die Einwirkung vollendet ist. Nach dem Erkalten filtrirt man die in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser dagegen ziemlich schwer lösliche freie äthylirte Deltasäure ab.

Die Benzyl-β-Naphtylamin-γ-Monosulfosäure wird in analoger Weise aus 100 kg β-naphtylamin-γ-monosulfosaurem Natron, in 1000 l Wasser gelöst, mit 55 kg Benzylchlorid und 15 kg in Wasser gelöstem Aetznatron in der Kälte oder durch Erhitzen am Rückflusskühler dargestellt, bis alles Benzylchlorid verschwunden ist. Darauf fällt man durch Zusatz von Salzsäure die freie Benzyl-β-Naphtylamin-γ-Sulfosäure aus, filtrirt ab und trocknet. Diese alkylirten Naphtylaminsulfosäuren zeigen die Eigentümlichkeit, bei ihrer Einwirkung auf Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen sehr blaurote bezw. blauschwarze Azofarbstoffe zu bilden, und unterscheiden sich dadurch sehr wesentlich von den entsprechenden, zu ihrer Herstellung dienenden Naphtylaminsulfosäuren. Während z. B. Tetrazoditolyl mit β-Naphtylamin-δ-Monosulfosäure einen roten Farbstoff von 5 B.-Nüance liefert, giebt die Monoäthyl-β-Naphtylamin-δ-Monosulfosäure mit derselben Tetrazoverbindung einen Farbstoff von blauer Safranin-Nüance (ca. 15 B.).

Das Verfahren zur Darstellung der neuen Naphtolmonosulfosäure F von Leop old Cassella in Frankfurt a. M. ist das folgende. Nach Ebert und Merz (Ber. **9**, 610) werden beim Erhitzen der α-Naphtalindisulfosäure mit Alkali stets beide Sulfogruppen zugleich durch Hydroxyl ersetzt, so dass ausschliesslich Dioxynaphtalin entsteht. Die Erf. corrigiren diese Angabe. Sie haben unter gewissen Vorsichtsmaassregeln eine Naphtolmonosulfosäure erhalten, die sich von allen bisher bekannten unterscheidet. 100 kg α-naphtalindisulfosaures Natron werden mit dem vierfachen Gewicht einer 50 proc. Natronlauge angerührt, und die Schmelze wird solange auf 200—250° C. erhitzt, bis eine angesäuerte Probe Spuren von Dioxynaphtalin an Aether abgiebt, oder bis die Menge des aus einer von schwefliger Säure befreiten Probe mit Diazoxylol entstehenden Farbstoffes der angewendeten Menge Naphtalindisulfosäure äquivalent ist. Die Schmelze wird in ca. 1000 l Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und durch Kochen die schweflige Säure verjagt. Die so erhaltene Lösung kann unmittelbar zur Darstellung von Azofarben verwendet werden. Beim Erkalten derselben krystallisirt das Natronsalz der F-Säure grösstenteils aus. Die alkalische Lösung der Salze der F-Säure

fluorescirt rein blau. Eisenchlorid erzeugt in neutralen Lösungen eine dunkelblaue Färbung. Die Säure wird durch salpetrige Säure in eine Nitrosoverbindung übergeführt, die nach dem Verfahren des D. P. No. 28065 [1]) einen grünen Farbstoff liefert. Mit Phosphorpentachlorid behandelt, verwandelt sich die F-Säure in das bei 114° C. schmelzende Naphtalindichlorid. Mit Diazoverbindungen vereinigt sich die F-Säure zu einer Reihe von Farbstoffen, die sich durch Intensität und Echtheit auszeichnen und durchgängig röter bezw. blauer sind als diejenigen der Schäffer'schen Säure. (D. P. 42112).

Die α-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz (Ber. **9**, 592) bildet zerfliessliche Krystalle, ihr Natriumsalz krystallisirt in glänzenden Nadeln und ist in 2·2 Tln. Wasser von 18° löslich. Die β-Naphtalindisulfosäure giebt beim Erhitzen mit Alkali nur Naphtolmonosulfosäure. Die von Armstrong durch Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäurechlorhydrin dargestellte sog. $\alpha\alpha$-Naphtalindisulfosäure krystallisirt in nicht hygroskopischen Blättchen. Das in Blättchen krystallisirende Natriumsalz löst sich in 8 Tln. Wasser von 19°. Diese so charakterisirte Säure liefert beim Schmelzen ihres Natriumsalzes mit der vier- bis sechsfachen Menge Aetznatron oder Aetzkali bei etwa 180°, nach Ewer und Pick in Berlin, eine neue $\alpha\alpha$-Naphtolsulfosäure; wenn man jedoch die Temperatur auf 220 bis 250° steigert, so tritt auch die zweite Sulfogruppe aus. Dasselbe geschieht auch beim Digeriren der Disulfosäure mit concentrirter Natronlauge unter Druck bei den angegebenen Temperaturen. Das hierbei resultirende neue Dioxynaphtalin ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Es krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 258 bis 260° und ist sublimirbar. Es ist von den bekannten Dioxynaphtalinen (Darmstädter und Wichelhaus, Ann. **152**, 306; Ebert und Merz, Ber. **9**, 609) verschieden. Charakteristisch ist es, dass es beim Behandeln mit 2 Tln. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur eine Monosulfosäure, durch Erhitzen mit 2 bis 3 Tln. concentrirter Schwefelsäure 10 Stunden lang bei 100 bis 160° eine Disulfosäure bildet. Letztere entsteht auch, wenn man das $\alpha\alpha$-Dioxynaphtalin in rauchende Schwefelsäure einträgt und schliesslich schwach erwärmt. Das $\alpha\alpha$-Dioxynaphtalin und dessen Sulfosäuren bilden mit Tetrazoverbindungen Farbstoffe, die sich durch die blaue Nuance, mit der sie Baumwolle, Leinen und Jute im alkalischen Bade anfärben, auszeichnen. (D. P. 41934).

Die Schöllkopf Aniline and Chemical Company in Buffalo stellt eine neue Naphtoldisulfosäure nach dem D. P. 40571 aus der α-Naphtalinmonosulfosäure her. Beim Nitriren der letzteren Säure entstehen zwei isomere Nitromonosulfosäuren. Die daraus durch Reduction gewonnenen Naphtylaminsulfosäuren lassen sich auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Natriumsalze trennen. Die Säure, deren Na-Salz leicht löslich ist, wird als Naphtylaminsulfosäure L, diejenige, deren Na-Salz schwer löslich ist, als

[1]) Techn. chem. Jahrb. 7, 432.

S bezeichnet. Wenn die letztere diazotirt und die Diazoverbindung durch Kochen mit angesäuertem Wasser zersetzt wird, so erhält man die neue Naphtolmonosulfosäure S. Diese wird durch Erwärmen mit 2 bis 3 Tln. Schwefelsäure von 66° B. im Wasserbade in Disulfosäure übergeführt. Man kann auch die Naphtylaminsulfosäure S zunächst durch Behandlung mit 3 Tln. Schwefelsäure von 10 Proc. Anhydridgehalt in der Kälte in die Disulfosäure überführen. Durch Erwärmen im Wasserbade wird die Sulfurirung vollendet; die Schmelze muss völlig wasserlöslich sein und die wässrige Lösung auf Zusatz von Alkali grüne Fluorescenz zeigen. Das Natriumsalz der Säure kann man durch Krystallisation leicht rein erhalten. Dann wird die Säure diazotirt und die Diazoverbindung durch kochendes Wasser zersetzt. Die Säure giebt mit Diazoverbindungen prachtvoll rote Farbstoffe und durch Einwirkung von Salpetersäure einen gelben Farbstoff.

Nach Senhofer (Ber. 8, 1486) entsteht beim Erhitzen von Naphtalin mit Vitriolöl und Phosphorsäureanhydrid auf 260° C. in geringen Ausbeuten eine Naphtalintetrasulfosäure, welche, mit einem Ueberschuss von Aetzkali erhitzt, ein neues Phenol des Naphtalins (vermutlich Tetraoxynaphtalin) liefert. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld haben nun gefunden, dass die Darstellung der Naphtalintetrasulfosäure sehr gut von statten geht, wenn man Naphtalin mit starker rauchender Schwefelsäure längere Zeit auf 150° C. übersteigende Temperatur erhitzt. 100 kg reines Naphtalin werden langsam in 500 kg rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und darauf im Oelbad auf 160° erhitzt. Man giesst nach 9 Stunden die Schmelze in Wasser, neutralisirt mit Kalk und führt das Kalksalz in das leicht lösliche Natronsalz über und dampft zur Trockne. Erhitzt man die Salze der Naphtalintetrasulfosäure mit freien Alkalien bis 200° C. unter Druck, so bildet sich zuerst eine Naphtoltrisulfosäure, welche mit Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen gelbrote bis blauviolete, in Wasser ausserordentlich leicht lösliche, auf Wolle langsam ziehende, daher gleichmässig färbende Farbstoffe liefert. Durch Schmelzen bei über 200°, am besten 250°, entsteht eine Dioxynaphtalindisulfosäure. Diese giebt mit Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen rotbraune, violete und blaue Azofarbstoffe, die sich vor den Azofarbstoffen der Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch grössere Löslichkeit auszeichnen, während sie sich von den aus der Dioxynaphtalindisulfosäure von Griess (durch Sulfiren von Dioxynaphtalin dargestellt; Ber. 13, 1960; D. P. 3224) erhaltenen durch ihre Nuance unterscheiden (D. P. 40893).

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin stellt eine Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus dem Natronsalz der nach Patent No. 38281 [1]) erhaltenen Naphtalintrisulfosäure dar. 4 Tle. desselben werden in ein auf ca. 250° erhitztes Gemisch von 10 Tln. Aetznatron und 1 Tl. Wasser eingetragen und so lange bei der angegebenen Temperatur erhitzt,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 470.

bis das eintretende Schäumen aufgehört hat und eine Probe der flüssigen Schmelze nach dem Auflösen in Salzsäure auf Zusatz von Ammoniak eine rotbraune Färbung mit blauer Fluorescenz zeigt. Man kocht alsdann die Schmelze mit Säure, um die gebildete schweflige Säure zu entfernen, und erhält nach Zusatz eines Alkalis eine wässerige Lösung des Natronsalzes einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure, deren Salze in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich sind, so dass sie aus dem trockenen Salzgemisch durch Ausziehen mit 80proc. Alkohol isolirt und rein dargestellt werden können. (D. P. 42261).

T. Carnelley in Dundee stellt Paraamidodiphenylsulfosäure nach dem E. P. 3890/1886 dar, indem Benzidin mit dem vierfachen Gewicht englischer Schwefelsäure etwa 30 Minuten lang auf 130° erhitzt wird. Die weitere Verarbeitung ist die gebräuchliche. Die Säure soll zur Herstellung von Azofarben dienen. (Vgl. die D. P. 27954 und 38664 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer)[1]).

Nach L. J. Roser in Wiesbaden (D. P. 39381) entsteht Dinitrodibenzyl bei der Einwirkung einer alkalischen Zinnoxydullösung auf Paranitrobenzylchlorid.

$$2\,C^6H^4(NO^2)CH^2Cl + Sn(ONa)^2 + 4\,NaOH = \begin{matrix} CH^2\cdot C^6H^4\cdot NO^2 \\ | \\ CH^2\cdot C^6H^4\cdot NO^2 \end{matrix} + Sn(ONa)^4 + 2\,H^2O + 2\,NaCl$$

Man digerirt 1 kg Paranitrobenzylchlorid mit einer Lösung von 1 kg Zinnchlorür in 5 kg concentrirter Natronlauge 1 Stunde lang bei 80—90° und filtrirt das Dinitrodibenzyl ab, welches mit Wasser gewaschen, gepresst und getrocknet wird. Das Dinitrodibenzyl soll reducirt und diazotirt und die Diazoverbindung mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen combinirt werden.

J. R. Geigy in Basel stellt unsymmetrisch substituirte Diamidodiphenylbasen nach dem D. P. 42006 in folgender Weise her. Man erhitzt eine alkoholische Lösung von Azobenzolparakresol nach Zusatz von Aetznatron mit Chlormethyl einige Stunden auf 100°. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Salzsäure gelöst und mit Zinnsalz versetzt. Alsbald scheidet sich das Zinndoppelsalz ab, aus dem das salzsaure Salz der Base gewonnen wird. Dieselbe hat folgende Constitution:

$$\begin{matrix} C^6H^4\cdot NH^2\cdot HCl \\ | \quad\diagup NH^2\cdot HCl \\ C^6H^2 - OCH^3 \\ \quad\diagdown CH^3 \end{matrix}$$

Sie ist leicht löslich und krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 82°. Das Sulfat ist schwer löslich. Aus Orthoazotoluolparakresol entsteht die homologe Base, ein öliger Körper. Bei Ersatz des Chlormethyls durch Chlor- oder

[1]) Techn. chem. Jahrb. 6, 447; 9, 484.

Bromäthyl entstehen Basen vom Schmelzpunkt 103°, bezw. 75°. Diese Basen geben Tetrazofarbstoffe, welche Baumwolle direct färben.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. haben ein Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren ätherificirter Oxydiphenylbasen und Ueberführung dieser Sulfosäuren in die entsprechenden Basen im D. P. 44209 beschrieben. Die p-Phenolsulfosäure vereinigt sich mit Diazobenzol und Diazotoluol zu Farbstoffen, in welchen die Azogruppe zum Hydroxyl in die Orthostellung getreten ist. Zur Bildung dieser bisher unbekannten Farbstoffe ist das Arbeiten in sehr concentrirter Lösung erforderlich. Sie besitzen eine grosse Krystallisationsfähigkeit. Werden die basischen Salze dieser Oxyazokörper mit Halogenalkylen, ätherschwefelsauren Salzen oder Benzylchlorid behandelt, so erhält man Farbstoffe, in denen der Wasserstoff der OH-Gruppe durch Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Amyl, Benzyl ersetzt ist. Diese Aether haben weit geringere Löslichkeit, besonders in alkalischen Flüssigkeiten, als die ursprünglichen Farbstoffe, und können daher leicht rein erhalten werden. Wenn die Lösungen der Aether mit Reductionsmitteln (Zinnchlorür, Zinkstaub und Natronlauge u. s. w.) behandelt werden, so entstehen durch Umlagerung die Monosulfosäuren der entsprechenden ätherificirten Oxydiphenylbasen. Aus benzolazo-p-phenetolsulfosaurem Natrium z. B. entsteht durch Einwirkung von Zinnchlorür unter Entfärbung Diamidoäthoxyldiphenylsulfosäure:

$$C^6H^5-N=N-C^6H^3\begin{cases}OC^2H^5\\SO^3H\end{cases} + 2H = NH^2-C^6H^4-C^6H^2\begin{cases}OC^2H^5\\SO^3H\\NH^2\end{cases}$$

Diese Säure bildet farblose Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkalien sowol, als auch in Säuren leicht löslich sind. Die Monosulfosäuren der Aether des Diamidooxydiphenyls (oder -phenyltolyls) gehen beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf etwa 170° in die neutralen Sulfate der entsprechenden Diamine über:

$$NH^2-C^6H^4\cdot C^6H^2\begin{cases}O\cdot C^2H^5\\SO^3H\\NH^2\end{cases} + H^2O = NH^2\cdot C^6H^4\cdot C^6H^3\begin{cases}O\cdot C^2H^5\\NH^2\end{cases}\cdot H^2SO^4 .$$

Aus dem Salz lässt sich durch Soda die freie Base abscheiden. Diese Basen lassen sich ebenso wie ihre Sulfosäuren leicht in Tetrazoverbindungen überführen, welche mit Aminen und Phenolen wertvolle Farbstoffe liefern.

Nach Annaheim in Basel (Engl. P. 14283/1886) wird Oxynaphtol mit primären aromatischen Aminen unter Zusatz eines Condensationsmittels erhitzt:

$$C^{10}H^6(OH)^2 + 2\,C^6H^5\cdot NH^2 = H^2O + C^{10}H^6\begin{cases}OH\\NH\cdot C^6H^5\end{cases}$$

$$C^{10}H^6(OH)^2 + 2\,C^6H^5\cdot NH^2 = 2\,H^2O + C^{10}H^6(NH\cdot C^6H^5)^2$$

Um letzteren Körper, das Diphenylnaphtylendiamin, darzustellen, werden 16 Tle. Oxynaphtol von Ebert und Merz (Ber. 9, 609) mit 37 Tln. Anilin und 13 Tln. trocknem salzsauren Anilin einige Stunden lang bis auf den Siedepu[illegible] erhitzt. Man erhält nach passender Reinigung

das Diphenylnaphtylendiamin als weisse krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 163·5°. Der homologe mit Hilfe von Paratoluidin dargestellte Körper schmilzt bei 237°. Farbstoffe erhält man aus diesen Condensationsproducten entweder, indem dieselben mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin in Lösung erhitzt werden, oder indem Nitrosodimethylanilin zu Amidodimethylanilin reducirt wird, welches im Gemisch mit dem Condensationsproducte mit Oxydationsmitteln wie Kaliumdichromat oder Eisenchlorid behandelt wird.

Ein Verfahren zur Darstellung von dialkylirten Amidobenzophenonen von Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. (D. P. 41751) beruht darauf, dass die Anilide oder Naphtalide der Benzoesäure mittelst Chlorphosphors in die Halogenverbindungen übergeführt und diese mit tertiären aromatischen Basen condensirt werden, worauf die Producte mit verdünnten Säuren zersetzt werden. Man kann auch gleich eine Mischung des Anilides mit der tertiären Base der Einwirkung des Chlorphosphors unterwerfen. Die auf diese Weise entstehenden Verbindungen sind in Wasser wenig löslich und färben gebeizte Baumwolle lebhaft orange bis rotbraun; die Farbstoffe sind aber sehr unbeständig gegen Säuren. Die Zersetzung der Körper durch verdünnte Säuren in der Wärme verläuft so, dass das primäre Amin abgespalten und das tertiäre Amin mit dem Benzoylrest zu einem Keton vereinigt bleibt. Die dialkylirten Amidobenzophenone werden zur Darstellung von Farbstoffen benutzt. Dimethylamidobenzophenon wird dargestellt, indem 20 kg Benzanilid und 40 kg Dimethylanilin mit 20 kg Phosphoroxychlorid erwärmt werden. Sobald Reactionswärme auftritt, wird gekühlt, so dass das Thermometer nicht über 120° steigt; schliesslich wird zum Sieden erhitzt. Das syrupartige Condensationsproduct wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Nachdem sich unter Selbsterwärmung ein krystallinischer Niederschlag abgesetzt hat, wird mit Wasser verdünnt und mit Natron genau neutralisirt. Das Dimethylamidobenzophenon wird abfiltrirt und mit Salzsäure umgelöst; aus dem Filtrat wird Anilin und Dimethylanilin abgetrieben, oder die Schmelze wird alkalisch gemacht, und mit Dampf wird das Dimethylanilin abgetrieben. Dann wird der Rückstand mit Salzsäure in Anilin und Dimethylamidobenzophenon zerlegt. Letzterer Körper ist eine schwache Base, welche leicht und schön krystallisirt, in Benzol und Alkohol löslich ist. Durch Reduction erhält man Dimethylamidobenzhydrol vom Schmelzpunkt 70°. Dieser Körper lässt sich mit tertiären Aminen zu Leukobasen grüner Farbstoffe condensiren, mit Dimethylanilin z. B. zu der Leukobase des Malachitgrüns. Mit rauchender Schwefelsäure liefert das Keton eine Sulfosäure, mit Salpeter-Schwefelsäure ein Nitroproduct.

Nach dem D. P. 42853 von Meister, Lucius & Brüning lassen sich diese Dialkylamidobenzophenone auch aus den disubstituirten Amiden der Benzoesäure darstellen. Zur Bereitung von Dimethylamidobenzophenon werden 2 Tle. Benzomethylanilin, 4 Tle. Dimethylanilin und 2 Tle. Phosphoroxychlorid 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Schmelze wird dann wie früher verarbeitet. Das Condensationsproduct spaltet sich dabei

in Dimethylamidobenzophenon (Schmelzp. 91°) und Monomethyanilin. Wie die Anilide der Benzoesäure verhalten sich auch die der substituirten Benzoesäuren. Aus Nitrobenzanilid, Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid erhält man Dimethylamidophenyl-m-Nitrophenylketon, ein gelbes in Alkohol schwer lösliches Krystallpulver vom Schmelzp. 173°. Die α- und β-Naphtoesäure verhalten sich wie die Benzoesäure. Das Dimethylamidophenyl-α-Naphtylketon bildet grauweisse Nadeln vom Schmelzp. 115°, das entsprechende β-Naphtylketon gelbgrüne Nadeln vom Schmelzp. 127°.

A. Kern in Basel stellt nach dem Engl. P. 12022/1886 mit Hilfe von Schwefelkohlenstoffdichlorid $CSCl^2$ verschiedene Derivate der Thiobenzoesäure und des Thiobenzophenons dar. Durch Einwirkung derselben auf tertiäre aromatische Amine entstehen alkylirte Amidoderivate des Thiobenzoesäurechlorids. Wenn Dimethylanilin, welches mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und auf 0° abgekühlt ist, mit der berechneten Menge des ebenfalls mit Schwefelkohlenstoff verdünnten Reagens allmälig zusammengebracht wird, so entsteht Dimethylamidothiobenzoesäure $C^6H^4\begin{matrix}CSOH\\N(CH^3)^2\end{matrix}$. Durch Anwendung entsprechender Mengen und bei 35° entsteht Tetramethyldiamidothiobenzophenon. Solche Thiobenzophenonderivate entstehen auch durch Einwirkung der alkylirten Amidothiobenzoesäurechloride auf tertiäre aromatische Amine. Durch die Condensation dieser Verbindungen mit Aminen oder Phenolen werden Farbstoffe gebildet. Ein gelber Farbstoff wird bereitet durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Tetramethyldiamidothiobenzophenon in Naphtalin bei 150°. Durch Erhitzen des Thiophenons mit Anilin, so lange Schwefelwasserstoff entwickelt wird, entsteht ein orange Farbstoff. Ein blauer Farbstoff wird erhalten durch Erhitzen des Thiophenons mit Phenyl-α-Naphtylamin, Toluol und Schwefelkohlenstoffdichlorid, ein violeter Farbstoff durch Mischen des letzteren Reagens mit dem Thiophenon und Dimethylanilin bei 100°. Dieser Farbstoff kann auch direct durch Einwirkung des Schwefelkohlenstoffdichlorids auf Dimethylanilin in Gegenwart von trockenem Zinkchlorid bei 20—30° und schliesslicher Erwärmung auf 100° dargestellt werden.

Ewer & Pick in Berlin stellen nach D. P. 41514 Thioresorcin dar durch Erhitzen der Alkalisalze des Resorcins bei Gegenwart von überschüssigem Alkali in wässeriger Lösung mit Schwefel (auf 110 Tle. Resorcin 70 Tle. Schwefel). Beim Ansäuern der Reactionsmasse scheidet sich das Thioresorcin als fester Körper ab; es wird zur Reinigung mit Natriumcarbonat gelöst und abermals gefällt. Das so erhaltene Resorcinderivat, welches in Wasser nahezu vollkommen unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist, stellt ein schwach gelblich gefärbtes Product dar; es zersetzt sich vor dem Schmelzen unter Verkohlung und bildet leicht lösliche gelb gefärbte Salze. Das Product soll vornehmlich als Jodoform-Ersatz Verwendung finden.

Die Actiengesellschaft für chemische Industrie in Rheinau stellt Reten $C^{18}H^{18}$ aus Harzöl dar. Das Product der trockenen Destillation von

Colophonium wird mit $^1/_3$ Schwefel erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung vorüber ist. Aus den Rückständen wird das Reten entweder durch Destillation oder Extraction mit Alkohol, Benzin, Petroläther gewonnen und umkrystallisirt. Die Bildung des Reten $C^{18}H^{18}$ aus dem Harzöl bezw. dessen Bestandteil, dem Tetrahydroreten $C^{18}H^{22}$, welches mit dem Harzöl im wesentlichen gleiche Eigenschaften hat, geht unter Wasserstoffabspaltung durch Vermittelung des Schwefels vor sich. Das Reten nebst seinen Derivaten soll in ähnlicher Weise Verwendung finden, wie Anthracen und Phenanthren. (D. P. 43802.)

Nach A. F. Poirrier und A. Rosenstiehl in Paris (E. P. 8431/1887) soll Anthracen zu Anthrachinon in einer Lösung von Ferrisulfat in folgender Weise oxydirt werden: 50 kg reines Anthracen werden in ein geschlossenes mit Blei ausgekleidetes Gefäss gebracht, welches 2000 bis 3000 l einer Lösung von Ferrisulfat von 28 bis 45° B. enthält. Die Mischung wird 72 Stunden hindurch auf 120 bis 150° erhitzt, während comprimirte Luft injicirt wird, um das Ferrisulfat stets auf seiner Oxydationsstufe zu erhalten, so dass dasselbe am Schluss der Operation für die folgende fertig ist. Es ist das Vehikel für den Sauerstoff der Luft.

Während man bisher dem Rohanthracen keinen grösseren Reingehalt als 40 bis 50 Proc. geben konnte, gelingt es, nach dem D. P. 42053 der Chemischen Fabriks-Actiengesellschaft in Hamburg durch geeignete Lösungsmittel die sämtlichen Begleiter des Anthracens, auch, was besonders wichtig ist und bisher nicht erreicht werden konnte, das Carbazol, zu entfernen. Ein solches Lösungsmittel sind die Pyridin-, Chinolin- und Anilinbasen, welche in dem leichten Steinkohlenteeröl enthalten sind und daraus am besten nach den Verfahren der von der Hamburger Fabrik genommenen Patente 34947 und 36372[1]) gewonnen werden. Ein gewisser Gehalt an Benzol schadet dabei nicht. Man behandelt in einem im Dampfbade befindlichen und mit Rührwerk versehenen Kessel 1 Tl. Rohanthracen mit $1^1/_2$ bis 2 Tln. Basengemisch. Nach dem Abkühlen der Lösung wird das auskrystallisirte Anthracen durch Ausschleudern u. dgl. von der Mutterlauge getrennt. Ein Rohanthracen von 33 Proc. gab bei der Behandlung mit Pyridinbasen ein Anthracen von 82·5 Proc., mit einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Pyridinbasen solches von 80 Proc., mit einem Gemisch von Benzol und Anilin solches von 75 Proc.

2. Triphenylmethanfarbstoffe.

A. Baeyer hat schon vor längerer Zeit festgestellt, dass Benzaldehyd sich nicht wie die Aldehyde der fetten Reihe mit Benzol durch concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur condensiren lässt, später hat derselbe gefunden, dass sich diese Passivität der Aldehydgruppe im Benzaldehyd durch die Einführung der Nitrogruppe in die Metastellung beseitigen lässt, wie aus einer von ihm veranlassten Veröffentlichung von Oswald

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 466.

Tschacher (Ber. **19**, 2463) hervorgeht. Fr. Stoltz in München hat nun gefunden, dass dies auch in Bezug auf den Paranitrobenzaldehyd zutrifft, so dass man auf diese Weise Nitroderivate des Triphenylmethans darstellen kann. Um z. B. Pararosanilin zu erzeugen, werden 5 Tle. Paranitrobenzaldehyd und 20 Tle. Benzol mit 20 Tln. concentrirter Schwefelsäure gemischt. Nach ein bis zwei Tagen ist das Paranitrobenzaldehyd verschwunden. Nach dem Zusatz von Wasser wird das Benzol abdestillirt und das entstandene Monoparanitrotriphenylmethan vom Schmelzpunkt 207° gewonnen. Ebenso wie mit Benzol kann das Paranitrobenzaldehyd mit den Homologen derselben condensirt werden. Das Monoparanitrotriphenylmethan geht durch Nitrirung mittelst concentrirter Schwefelsäure und Salpeter in Triparanitrotriphenylmethan über. Aus diesem letzteren kann nach ebenfalls bekannten Methoden entweder durch Oxydation zu Trinitrotriphenylcarbinol und darauf folgende Reduction oder durch Ueberführung in Paraleukanilin und darauf folgende Oxydation Pararosanilin dargestellt werden. (D. P. 40340).

Heinr. Baum in Mannheim hat ein Verfahren zur Darstellung von Pararosanilinen aus paranitrobenzylirten Basen und den Halogensalzen aromatischer Basen (D. P. 41920) angegeben, nach welchem sich Rosanilinderivate von ganz bestimmter Constitution herstellen lassen, was nach den bisher bekannten ähnlichen Verfahren nicht möglich war. Nach den Patenten 15120 und 19304 von Greiff[1]) lässt man Nitrobenzylchlorid auf die Salze primärer aromatischer Basen nach Art der Fuchsinschmelze, bei Temperaturen von 170 bis 200° einwirken. Hierbei werden andere Resultate als nach vorliegendem Patente erzielt, und die Bildung des vom Erf. verwendeten Paranitrobenzylanilin ist kaum möglich. Nach dem D. P. 14945 von Lembach und Schleicher[2]) wirken gleiche Molecule Paranitrobenzylchlorid und secundäre oder tertiäre aromatische Basen in Gegenwart von 1 Mol. Eisenchlorid bei 150 bis 160° auf einander ein. Dabei entstehen gleichzeitig mehrere Rosanilinfarbstoffe, mit Diphenylamin entsteht ein grünstichiges Blau, welches noch eine Benzylgruppe enthält, während nach dem neuen Verfahren nur einheitliche Körper entstehen, mit Diphenylamin ein rotes Blau. — Das Verfahren wird durch folgendes Beispiel erläutert: 250 kg Paranitrobenzylanilin und 129 kg salzsaures Anilin werden mit 25 kg krystallisirtem Eisenchlorür oder der entsprechenden concentrirten Lösung gut gemischt. Diese Mischung wird alsdann 6 Stunden auf 125 bis 130° C. und endlich noch einige Zeit auf eine Temperatur von 140° C. erhitzt. Die Masse wird zuerst grasgrün und enthält alsdann einen in Sprit mit blauer Farbe löslichen Farbstoff; sobald die inzwischen metallglänzend gewordene Masse beim Erkalten leicht bricht und sich in Sprit mit rein fuchsinroter Farbe löst, ist die Schmelze beendet. Dieselbe wird nun wie die gewöhnliche Fuchsinschmelze ausgekocht oder noch besser mit der 10fachen Menge Wasser und 100 kg Salzsäure gelöst, was beinahe ohne

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 3, 357; 5, 469. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 4, 331.

Rückstand der Fall ist, dann mit 100 kg Kochsalz versetzt und erkalten gelassen. Hierbei scheidet sich eine geringe Menge eines bläulich färbenden schmutzigen Farbstoffes aus, welcher abfiltrirt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Pararosanilin als Chlorhydrat. Dasselbe wird durch vorsichtiges Neutralisiren der Salzsäure ausgefällt und in bekannter Weise umkrystallisirt. Man kann natürlich die einzelnen Componenten bei dieser Reaction durch homologe und analoge Stoffe, das Anilinsalz durch die Halogensalze secundärer und tertiärer aromatischer Basen ersetzen. Die Bildung der Farbstoffe erfolgt bei Temperaturen von 120 bis 140° und wird durch Zusatz von Chlorzink beschleunigt. Wenn man Rosanilinfarbstoffe darstellen will, welche die Reste ein und derselben Base enthalten, so kann man direct die moleculare Mischung von Paranitrobase und salzsaurer Base darstellen, indem man auf je 2 Mol. Base 1 Mol. Paranitrobenzylchlorid (oder der Homologen) in Gegenwart von etwas Wasser bei 80 bis 100° einwirken lässt und dabei die Mischung bei 120 bis 140° mit Eisenoxydulverbindungen behandelt.

Wenn man auf ein Gemisch von einem Molecül eines aromatischen Metadiamins und einem Molecül seines salzsauren oder schwefelsauren Salzes ein Molecül Benzaldehyd einwirken lässt, so erhält man, wie K. Oehler, Anilinfarben-Fabrik in Offenbach a. M. im D. P. 43714 angiebt, Tetraamidosubstitutionsproducte des Triphenylmethans bezw. seiner Homologen. Der Process verläuft in der Weise, dass sich zunächst aus einem Molecül der Base und einem Molecül des Aldehyds eine dem Benzylidenanilin C^6H^5N CH C^6H^5 entsprechende Verbindung bildet, welche sich dann mit dem Salz jener Base zu einem Triphenylmethanderivate vereinigt. Diese neuen Tetraamine gehen unter dem Einfluss Ammoniak abspaltender Mittel in Hydrodiamidophenylacridine über, aus welchen durch Oxydation Diamidophenylacridine gebildet werden. Diese Acridinabkömmlinge, welche Benzoflavine genannt werden sollen, sind rein gelbe Farbstoffe und eignen sich vorzüglich zum Färben von mit Tannin gebeizter Baumwolle.

Zur Darstellung des Monobenzyliden-m-Toluylendiamins werden 12 kg m-Toluylendiamin mit Wasser angerieben und mit 10·6 kg Benzaldehyd versetzt. Die Masse erwärmt sich und scheidet die neue Verbindung als halbflüssiges Harz ab, das nach und nach ganz hart wird. Dasselbe wird gepulvert, ausgewaschen und getrocknet.

Zur Darstellung des Tetraamidoditolylphenylmethans werden 75 kg Monobenzyliden-m-Toluylendiamin und 85 kg schwefelsaures m-Toluylendiamin mit 500 kg Wasser so lange auf 60 bis 70° erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und die gebildete Leukobase mit Alkalien gefällt. Anstatt zunächst das Monobenzyliden-m-Toluylendiamin abzuscheiden und dann mit einem Salze des Metadiamins zu condensiren, kann man auch die Darstellung der Tetraamidobasen in einer Operation vornehmen. Es kann dies auf verschiedene Art ausgeführt werden: a) 48 kg schwefelsaures m-Toluylendiamin werden mit

20 kg Natronlauge von 40 Proc. und 30 l Wasser zusammengerieben; zu dem entstandenen Brei fügt man 10·6 kg Benzaldehyd in 24 kg Alkohol von 95° T. und erwärmt so lange auf 60°, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser wird die gebildete Base mit Soda oder Natronlauge ausgefällt, ausgewaschen, gepresst und getrocknet. b) 61 kg m-Toluylendiamin und 98 kg seines salzsauren Salzes werden in 200 kg Alkohol gelöst und mit 53 kg Benzaldehyd versetzt. Nachdem die Masse einige Zeit im Wasserbade auf 70 bis 80° erhitzt worden ist, beginnt die Ausscheidung des in Alkohol sehr schwer löslichen salzsauren Salzes der Tetraamidobase. Sobald diese Ausscheidung aufgehört hat, lässt man die breiartig erstarrte Masse erkalten und filtrirt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{21} \cdot H^{24} N^4$, 2HCl.

Zur Darstellung des Hydrodiamidodimethylphenylacridins wird 1 kg des salzsauren Tetraamidoditolylphenylmethans mit 5 kg einer Salzsäure von 13 Proc. in einem Druckkessel mehrere Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten besteht der Kesselinhalt aus einem festen Kuchen feiner, rötlich gefärbter Nadeln des salzsauren Hydrodiamidodimethylphenylacridins, welches ohne weiteres zur Farbstoffdarstellung verwendet werden kann. Die Zusammensetzung der Hydrobase wird durch die Formel $C^{21} H^{21} N^3$ ausgedrückt.

Das Hydrodiamidodimethylphenylacridin wird bereits durch den Sauerstoff der Luft in das Diamidodimethylphenylacridin übergeführt, so dass bei dem Versuche, die Salze der Hydrobase umzukrystallisiren, stets Farbstoffbildung eintritt. Rascher erfolgt die Farbstoffbildung durch Anwendung gelinde wirkender Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid. Eine verdünnte, salzsaure und Chlorzink haltende Lösung von 100 kg Hydrobase wird mit 350 kg einer Eisenchloridlösung von 30 Proc. in der Kälte versetzt; der Farbstoff scheidet sich sofort als gelber voluminöser Niederschlag ab, den man abfiltrirt, presst und trocknet. Die Farbstoffbase besitzt die der Formel $C^{21} H^{19} N^3$ entsprechende Zusammensetzung. An Stelle des m-Toluylendiamins lässt sich zum Zwecke der Darstellung eines Benzoflavins auch m-Phenylendiamin verwenden. Die Benzoflavine lösen sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser; aus ihren wässerigen Lösungen werden sie durch verdünnte Salzsäure gefällt. Concentrirte Schwefelsäure liefert mit den Farbstoffen gelbliche Lösungen von starker grüner Fluorescenz. Besonders charakteristisch für die Benzoflavine ist die sehr intensive gelbgrüne Fluorescenz ihrer alkoholischen Lösungen, die durch Zusatz von verdünnten Säuren verschwindet. Die Farbstoffbasen sind farblose Körper, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Nach dem Zus.-Pat. 43720 wirkt Benzaldehyd auch auf die neutralen Salze der aromatischen Metadiamine unter Bildung des entsprechenden Salzes des Tetraamidotriphenylmethans oder eines seiner Homologen ein.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik hat ihr Verfahren zur Ueberführung des Tetramethyl- und Tetraäthyldiamidobenzophenons in die ent-

sprechenden Derivate des Thiobenzophenons[1]) vereinfacht, indem die tetraalkylirten Derivate des Diamidobenzophenons leicht in die entsprechenden Abkömmlinge des Thiobenzophenons übergeführt werden, wenn man auf die im Pat. 27789[2]) beschriebenen Zwischenproducte (Benzophenon, Halogenderivate) Schwefelwasserstoff oder ein durch Säuren leicht zersetzbares Sulfid einwirken lässt.

Beispiel No. 1. 100 Gewichtsteile Tetraäthyldiamidobenzophenon werden mit 32 Gewichtsteilen Phosphoroxychlorid und 40 Gewichtsteilen Toluol kurze Zeit (bis zur Vollendung der im Pat. No. 27789 beschriebenen Umwandlung der Ketonbase in ihr blaues Halogenderivat) erwärmt. Ueber die im kochenden Wasserbad befindliche Mischung leitet man dann unter Rühren einen Strom trockenen Schwefelwasserstoffes so lange ein, bis eine herausgenommene Probe sich in kaltem Wasser nicht mehr mit blauer Farbe löst. Die Schmelze wird hierauf in Wasser erteilt, Soda bis zur Neutralisation zugesetzt und das Toluol mit Wasserdampf abgetrieben. Das Thioketon bleibt als braune, feinkörnige Masse zurück und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollends gereinigt werden.

Beispiel No. 2. In eine Lösung von 100 Gewichtsteilen Tetramethyldiamidobenzophenon in der vierfachen Menge Chloroform werden bei 15 bis 20° C. 37 Gewichtsteile Phosgen eingeleitet. Nachdem die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, wird die entstandene blaue Lösung des Halogenderivats in eine Lösung von 90 Gewichtsteilen krystallisirtem Schwefelnatrium in etwa 800 Gewichtsteilen Wasser eingetragen und anhaltend gerührt, bis die sofort eintretende Thioketonbildung beendigt ist, was man, wie vorhin angegeben, erkennt. Die Chloroformschicht, in welcher sich ein Teil des Thioketons bereits ausgeschieden hat, wird dann von der Salzlösung getrennt und das Chloroform etwa zur Hälfte abdestillirt. Nach dem Erkalten wird das krystallinisch ausgeschiedene Thioketon mechanisch von der Mutterlauge getrennt. (D. P. 40374).

Rosindol nennen E. Fischer und P. Wagner (Ber. **20,** 815) einen roten Farbstoff, den sie durch Erhitzen von Methylketol mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Chlorzink auf Wasserbadtemperatur dargestellt haben. Derselbe ist das salzsaure Salz einer rot gefärbten Base $C^{25}H^{20}N^2$ und bildet sich durch folgende Reaction: $2\,C^9H^9N + C^7H^5OCl = C^{25}H^{20}N^2 \cdot HCl + H^2O$. Bei der Reduction nimmt der Körper 2 H auf und bildet farbloses Benzylidenmethylketol, welches auch direct aus Methylketol und Benzaldehyd entsteht.

Levi (Ber. **20,** 519) hat das Leuko-Malachitgrün der Thiophenreihe durch Erwärmen von 1 Tl. Thiophenaldehyd C^4H^3SCOH mit 2 Tln. Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink dargestellt. Das mit Aether extrahirte Tetramethyldiamidodiphenylthienylmethan bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 92 bis 93°.

C. Gräbe macht im Mon. sc. 1887, 601, Mitteilungen über das Aura-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9,** 480. – [2]) Techn.-chem. Jahrb. **7,** 424.

min.[1]) Seine technische Bedeutung besteht besonders darin, dass es sich mit anderen basischen Farbstoffen, welche mit Tannin fixirt werden, zu Mischungsfarben benutzen lässt. Es kommt im Handel in Form des einfach salzsauren Salzes vor, welches in goldgelben Blättchen mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Das Krystallisationswasser entweicht erst bei 145 bis 150° vollständig. Ein zweites Chlorhydrat $C^{17}H^{23}N^3 \cdot 2HCl$ entsteht, wenn man in die alkoholische Lösung der Base Salzsäuregas einleitet. Die concentrirten Lösungen des Auramins besitzen eine braungelbe Farbe. Spectroskopisch verhält es sich den meisten gelben Farbstoffen ähnlich; eine heisse concentrirte Lösung zeigt jedoch zwei Streifen, einen im Rot und einen im Grün. Die freie Base schmilzt bei 136°. Die Auraminlösung wird durch Kochen mit Salzsäure entfärbt, und beim Versetzen der entfärbten Lösung mit Ammoniak oder Alkali erhält man reines Tetramethyldiamidobenzophenon.

Auch Fehrmann hat das Auramin untersucht und verschiedene Derivate desselben dargestellt (Ber. 1887, 2844). Das Tetramethyldiamidobenzophenon $CO<\begin{matrix}C^6H^4N(CH^3)^2\\C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}$ schmilzt bei 172° und ist eine schwache zweisäurige Base. Beim Zusammenschmelzen derselben mit Salmiak und Chlorzink entsteht Auramin, indem CO übergeht in C(NH). Beim Erhitzen des salzsauren Auramins mit Anilin entsteht $C^6H^5N \cdot C<\begin{matrix}C^6H^4N(CH^3)^2\\C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}$ Phenylauramin, mit Aethylendiamin: $C^2H^4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C<\begin{matrix}C^6H^4N(CH^3)^2\\C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}$. Die substituirten Auraminbasen krystallisiren und bilden mit Mineralsäuren gefärbte Salze. Seide und tannirte Baumwolle färben sich in einer schwach essigsauren Lösung des Toluylenauramins braunrot, des Aethylenauramins gelb mit schwachem Rotstich. Schwefelwasserstoff zersetzt die Auramine in ihrer warmen alkoholischen Lösung unter Bildung von Tetramethyldiamidobenzophenon und von Ammoniak, bezw. von substituirten Ammoniaken. Mit Schwefelkohlenstoff geht das Auramin schon bei gewöhnlicher Temperatur über in Rhodanwasserstoff und in Tetramethyldiamidothiobenzophenon. Das phenylirte Auramin wird durch den Schwefelkohlenstoff bei rückfliessendem Sieden nur teilweise, aber bei 150° ganz vollständig umgewandelt in Thioketon und in Phenylsenföl.

Das von Suida durch Erhitzen von Carbazol mit Oxalsäure dargestellte Carbazolblau ist nach Bamberger und Müller (Ber. 1887, 1903) ein Triphenylmethanfarbstoff. Es entsteht nach der Gleichung:

$$3C^{12}H^9N + C^2H^2O^4 = C^{37}H^{25}N^3O + CO + 2H^2O.$$

Das freie Carbazolblau oder Carbonylcarbazol verwandelt sich unter dem wasserentziehenden Einfluss der Säure in sein tiefblaues Salz; die alkoholische Salzlösung lässt auf Wasserzusatz die freie, mit nur schwach basischen Eigenschaften ausgestattete Basis fallen. Die Basicitätsunterschiede zwischen dem Carbonylcarbazol und dem Diphenylaminblau entsprechen, wie sich aus

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 425; 9, 478.

der Analogie der Formeln ergiebt, denjenigen zwischen Carbazol und Diphenylamin.

3. Phenolfarbstoffe.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen beschreibt im D. P. 44002 die Darstellung einer neuen Reihe von gelb- bis violetroten Phtaleïnfarbstoffen aus der Gruppe des Meta-Amidophenolphtaleïns, welche zum Hinweis auf ihren vorherrschenden Farbenton und basischen Charakter mit dem Namen Rhodamine bezeichnet werden. Dieselben entsprechen den Fluoresceïnen, indem die OH-Gruppen der letzteren durch NH^2-Gruppen ersetzt sind. Während das Phtaleïn des Resorcins (Fluoresceïns) $C^{20}H^{10}O^3(OH)^2$ ist, kommt dem Phtaleïn des m-Amidophenols, dem Rhodamin, die Formel $C^{20}H^{10}O^3(NH^2)^2$ zu. Wie aus dem Fluorescein durch Substitutionen die zahlreichen Glieder der Eosinklasse entstehen, so lassen sich aus dem Rhodamin entsprechende färbende Derivate ableiten. Die Rhodamine haben aber das vor den Fluoresceïnen voraus, dass ihr Amidwasserstoff auch durch Radicale ersetzt werden kann. Dadurch entstehen in Gemässheit des zunehmenden Moleculargewichtes der substituirenden Gruppen Farbstoffe, deren Farbenton von Rötlichgelb bis zu den bläulichsten Nüancen von Rot und noch darüber hinaus bis zum Violet sich steigert. Diese Farbstoffe zeichnen sich vor den Eosinen ähnlichen Tones durch grössere Beständigkeit gegen Luft und Licht aus. Das Rhodamin entsteht nicht, wie das Fluoresceïn, durch einfaches Zusammenschmelzen der Componenten. Es wird in folgender Weise dargestellt: 1·4 kg krystallisirtes salzsaures m-Amidophenol werden in 10 kg Schwefelsäure (66° B.) nach und nach unter fortwährendem Umrühren eingetragen, nach erfolgter Auflösung werden 2 kg Phtalsäureanhydrid hinzugesetzt, und das Gemisch wird 3 bis 4 Stunden auf 180—190° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die dunkelrotbraune Schmelze in circa 80 l Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Kochsalz gefällt. Nach 12stündigem Stehen wird das krystallinisch ausgeschiedene salzsaure Rhodamin abfiltrirt und durch wiederholtes Umlösen aus heissem salzsäurehaltigem Wasser vollends gereinigt. In reinem Zustande bildet der so erhaltene Farbstoff grüne metallglänzende Krystallblättchen, die sich leicht in Alkohol, schwierig in kaltem, besser in heissem Wasser mit gelber Farbe lösen. Die verdünnten Lösungen zeigen eine lebhafte grüne Fluorescenz. Auf Zusatz von Kalilauge scheidet sich aus einer wässerigen Rhodaminchlorhydratlösung die freie Farbbase in schwer löslichen Krystallschuppen ab. Aus concentrirter wässeriger Lösung fällt das Chlorhydrat krystallinisch auf Zusatz von Salzsäure. Ebenso scheidet es sich auf Zusatz von Salzsäure zu der Aether- oder Benzollösung der freien Base in charakteristischen Krystallflimmern aus, welche das Licht mit purpurroter Farbe durchlassen. Die Lösungen des Rhodamins in concentrirter Salz- oder Schwefelsäure sind gelb und zeigen keine Fluorescenz. Eine alkoholische Lösung des Farbstoffs färbt sich auf Zusatz von Brom rosinrot und scheidet, mit Wasser vermischt, einen scharlachroten, in

Alkalien löslichen Niederschlag ab. Die Rhodaminsalze zeigen erhebliche Verwandtschaft zu Tanninbeizen und werden mit Hilfe derselben in gelblichroten Tönen auf Pflanzenfasern fixirt. Zu Wolle und Seide hat der Farbstoff geringere Affinität.

Der Amidowasserstoff des Rhodamins lässt sich leicht durch Alkylgruppen ersetzen. Das methylirte Rhodamin wird erhalten, wenn man 1 Tl. Rhodaminchlorhydrat mit 3 Tln. Jodmethyl und 6 Tln. Methylalkohol im Autoclaven während 3—4 Stunden auf 150° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct destillirt man die flüchtigen Bestandteile ab, setzt die Farbbase durch Kalilauge in Freiheit, extrahirt mit Benzol und scheidet aus den Benzolextracten den alkylirten Farbstoff durch Salzsäure in Form seines Chlorhydrats ab. Man kann die alkylirten Rhodamine auch dadurch herstellen, dass man alkylirte m-Amidophenole mit Phtalsäureanhydrid condensirt. Aus Dimethyl- bezw. Diäthyl-m-Amidophenol lassen sich leicht Tetramethyl- bezw. Tetraäthylrhodamin erhalten. Die bisher nicht bekannten Dialkylderivate des m-Amidophenols kann man aus den von Groll beschriebenen (Ber. 1886, p. 200) m-Amidoverbindungen des Dimethyl- und Diäthylanilins darstellen. Das m-Amidodimethylanilin wird in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotirt und die erhaltene gelöste Diazoverbindung bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit Soda übersättigt und der Phenolkörper mit Aether oder Benzol extrahirt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels, Destillation des Rückstandes im Vacuum und Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin erhält man das Dimethyl-m-amidophenol in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 86°. Die Diäthylverbindung schmilzt bei 74°. Diese dialkylirten m-Amidophenole lassen sich auch durch directe Behandlung des m-Amidophenols mit Alkylhalogen oder durch Erhitzen der salzsauren Salze jener mit Methylalkohol u. s. w. darstellen. Zur Darstellung von Tetramethylrhodamin wird in einem mit Rührwerk versehenen emaillirten Kessel mittelst eines Oelbades eine Mischung von 10 kg Dimethyl-m-amidophenol mit 12 kg Phtalsäureanhydrid bei möglichstem Luftausschluss 4 bis 5 Stunden auf 170—175° erhitzt. Das grüne krystallinische Schmelzproduct besteht hauptsächlich aus dem phtalsauren Salze des Tetramethylrhodamins, welches aus Alkohol rein erhalten wird. Dasselbe wird wegen seiner Wasserunlöslichkeit zweckmässig in das wasserlösliche Chlorhydrat übergeführt, indem man das Phtalat mit verdünntem Ammoniak oder heisser Sodalösung zerlegt und die rückständige Farbbase durch directe Behandlung mit Salzsäure in das salzsaure Salz umwandelt oder die Farbbase durch Umschütteln mit Benzol vorher rein gewinnt. Dasselbe bildet grüne, bronceglänzende Krystalle, die sich in Wasser und Alkohol mit carmoisinroter Farbe lösen; die verdünnten Lösungen zeigen starke orangegelbe Fluorescenz. Durch Zusatz von Salzsäure wird das Chlorhydrat gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe. Die freie Farbbase löst sich farblos in Alkohol, schwieriger in Aether und Benzol, fast garnicht in

Wasser. Auf animalischer Faser lassen sich in neutralem oder schwach essigsaurem Bade mit Tetramethylrhodamin schöne Nüancen von Rosa bis tief Carmoisinrot herstellen. Die Färbung auf tannirter Baumwolle wird etwas bläulicher. Das Tetraäthylrhodamin ist dem methylirten Körper sehr ähnlich.

Einen Styrogallol benannten Farbstoff hat E. Jacobsen in Berlin aus Gallussäure bezw. Tannin und Zimmtsäure dargestellt. (D. P. 40375). Wenn gleiche Molecule dieser Körper mit conc. Schwefelsäure auf 45 bis 55° erhitzt werden, so tritt folgende Reaction ein:

$$C^6H^5 \cdot C^2H^2 \cdot COOH + C^6H^2(OH)^3 \cdot COOH = 2H^2O + C^{16}H^{10}O^5.$$

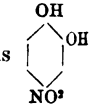
Beim Eingiessen der Schmelze in Wasser scheidet sich das Condensationsproduct in blassgrünen mikroskopischen Nädelchen aus. Das Styrogallol ist in den meisten neutralen Lösungsmitteln nicht oder schwer löslich. Aus Alkohol erhält man hellgelbe Kryställchen, die bei 360° noch nicht schmelzen und in orangegelben Nädelchen sublimiren. In Alkalien und Ammoniak löst sich das Styrogallol mit schön grüner Farbe, die beim Erwärmen durch Blau in Rot übergeht. Conc. Schwefelsäure löst mit gelbroter Farbe. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein blassgelbes Triacetylderivat. Der Farbstoff erzeugt mit Beizen schwarzbraune seifenechte Nüancen. Die leicht darzustellende Sulfosäure färbt Wolle hellgelb.

Das nach dem Engl. Pat. bereits beschriebene Verfahren J. H. Baker's zur Darstellung von Resorcinblau[1]) ist als D. P. 40372 veröffentlicht worden. Wir entnehmen dem letzteren noch, dass es vorteilhaft ist, nachdem die Umwandlung in den Farbstoff vollendet ist (um dies zu prüfen, werden mehrere Methoden angegeben), das Kupfer aus der Lösung mittelst einer Zinkplatte auszufällen. Die Lösung, welche nur Farbstoff, Ammoniumcarbonat und Ammoniak-Zinkoxyd enthält, wird dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, worauf der Farbstoff sich beim Erkalten ausscheidet.

G. v. Kostanecki kommt in einer Untersuchung über beizenfärbende Farbstoffe zu folgenden Resultaten (Ber. 1887, 3133 u. 3146): 1. Nitrosophenole sind beizenziehende Farbstoffe, wenn sie Orthochinonoxime sind. Das Nitrosophenol zieht auf gebeizte Baumwolle nicht; ebenso verhalten sich seine Homologen. Das α-Nitroso-β-Naphtol und das Dinitrosoresorcin geben dagegen mit Eisenbeizen sehr beständige Färbungen, weshalb sogar das letztere den Namen Echtgrün erhalten hatte. Das α-Nitroso-β-Naphtol unterscheidet sich seiner Constitution nach von dem p-Nitrosophenol dadurch, dass es ein Orthochinonoxim ist. Das Dinitrosoresorcin besitzt nach den Untersuchungen von Goldschmidt und Strauss zwei Orthochinonoximgruppen. Um zu prüfen, ob die Orthostellung der Isonitrosogruppe zum Chinonsauerstoff die färbende Eigenschaft bedinge, wurden die beiden isomeren Nitroso-α-Naphtole untersucht. Das α-Naphtol giebt nämlich beim Nitrosiren sowol das p-Nitroso- wie das o-Nitrosoderivat. Es müsste also das erstere kein

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 482.

Farbstoff sein, das letztere dagegen müsste, ebenso wie das α-Nitroso-β-Naphtol, gebeizte Stoffe färben können. Der angestellte Versuch zeigte in der That, dass das α-Nitroso-α-Naphtol, wenn es vollkommen von seinen Isomeren befreit ist, keine Färbungen auf mordancirter Baumwolle erzeugt. 2. Phenolartige Farbstoffe ziehen auf oxydische Beizen, wenn sie zwei Hydroxylgruppen in der Orthostellung besitzen. Die künstlichen phenolartigen Farbstoffe werden nach der Art der chromogenen Gruppe in mehrere Farbstofffamilien eingeteilt. Zwei von denselben, die Phtaleïne und die Oxyanthrachinone, enthalten Farbstoffe, welche sich gegen Beizen vollständig verschieden verhalten. Fluoresorcin färbt oxydische Beizen nicht an; die färbenden Eigenschaften des Galleïns sind dagegen bekannt. Alizarin (bezw. Oxyalizarine) und Styrogallol färben, Monooxyanthrachinone und die Isomeren des Alizarins färben nicht. Bei den Oxyanthrachinonen hängt das Färbevermögen mit der Anwesenheit zweier in Orthostellung zu einander befindlicher Hydroxylgruppen zusammen; bei den Phtaleïnen sind, wie aus der Färbeeigenschaft des Galleïns folgt, ebenfalls zwei Hydroxyle in der Orthostellung erforderlich. Um zu zeigen, dass Farbstoffe mit anderen chromogenen Gruppen auch auf Beizen ziehen, wenn sie nur der erwähnten Bedingung genügen, wurde das Färbevermögen des Nitrobrenzcatechins



und des Nitropyrrogallols untersucht. Es hat sich gezeigt, dass diese Nitrophenole kräftig auf gebeizte Baumwolle ziehen, indem sie mit Thonerdebeize sehr schöne gelbe Töne erzeugen. Das Nitropyrrogallol giebt ein bräunlicheres Gelb als das Nitrobenzcatechin. Die dritte benachbarte Hydroxylgruppe verändert also die Tönung in derselben Richtung, wie sie sich beim Vergleiche der mittels Alizarin und Anthragallol erzeugten Farbtöne ergiebt.

4. Azofarbstoffe.

K. Oehler in Offenbach stellt Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid und Tetrazoditolylchlorid auf aromatische Metadiamine und deren Sulfosäuren her. (D. P. 40905). Wenn man eine schwach alkalische Lösung von Metaphenylendiamin, Metatoluylendiamin oder Metaxylylendiamin oder einer Sulfosäure dieser Basen mit einer Lösung von Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl oder deren Sulfosäuren versetzt, so entstehen Farbstoffe, welche sich durch ihre grosse Verwandtschaft zur Baumwollfaser auszeichnen. Von diesen sind diejenigen, welche Sulfogruppen enthalten, alkalilöslich und färben ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbadegelb bis rot. Die aus der Combination von Benzidin und Tolidin mit den freien Metadiaminen resultirenden Farbstoffe sind dagegen alkaliunlöslich, können aber durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in Verbindungen von ähnlichen Eigenschaften übergeführt werden. Aus Tetrazodiphenyl- und Metaphenylendiaminlösung erhält man einen in schwarz-

braunen Flocken ausfallenden Farbstoff, dessen Sulfosäure als Natriumsalz gelbrot färbt. Wendet man die Homologen der Componenten an, so erhält man rötere Nüancen. Benzidindisulfosäure giebt nach Ueberführung in die Tetrazoverbindung mit Metaphenylendiamin einen braunroten in Flocken sich ausscheidenden Farbstoff, Tetrazodiphenylsalz mit Metaphenylendiaminsulfosäure einen orangeroten Farbstoff.

Leop. Cassella und Co. in Frankfurt a. M. wollen bei der Darstellung schwarzblauer Azofarbstoffe nach D. P. 39029[1]) die dort benutzten Diazonaphtalinsulfosäuren ersetzen durch die Diazoderivate der Sulfanilsäure, m-Amidobenzolsulfosäure, o- und p-Toluidinsulfosäure, Xylidinsulfosäure, der Disulfosäuren der genannten Basen, der Benzidindisulfosäure und Tolidindisulfosäure (Griess, Ber. **14**, 300; Brunnemann, Ann. **202**; Neale, Ann. **203**). Die mit diesen Säuren dargestellten Farbstoffe färben die Tierfaser schwarz mit einem Stich ins Rötliche. Dieselben lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Das Darstellungsverfahren ist für alle Farbstoffe das gleiche. Es werden z. B. 29·5 kg m-amidobenzolsulfosaures Natron oder die äquivalente Menge einer anderen der genannten Säuren in wässeriger Lösung mit 25 kg Salzsäure und 7 kg Nitrit diazotirt, und hierauf wird eine Lösung von 18 kg salzsaurem α-Naphtylamin hinzugefügt. Nach schwachem Anwärmen wird die ausgeschiedene Amidoazosäure abfiltrirt und dann in 500 l Wasser und 4 kg Natronhydrat gelöst. Zu der ca. 30° warmen Lösung setzt man 7 kg Nitrit und danach 25 kg Salzsäure. Es bildet sich ein brauner Niederschlag der Diazoazosäure, der in eine schwach alkalisch gehaltene Lösung von 36 kg naphtoldisulfosaurem Natron oder der äquivalenten Menge Naphtol oder Naphtolmonosulfosäure eingetragen wird.

Nach E. Kegel in Leipzig erhält man durch Einwirkung von überschüssigem Anilin und salzsaurem Anilin auf Tetrazodiphenyl (analog der Bildung des Amidoazobenzols) das Diamidodibenzolazodiphenyl:

$$\begin{array}{l} C^6H^4N=NC^6H^4NH^2 \\ | \\ C^6H^4N=NC^6H^4NH^2, \end{array}$$

dessen salzsaures Salz stahlblaue Nädelchen bildet. Toluidine, Xylidine, Cumidine liefern die Homologen des Diamidodibenzolazodiphenyls. Durch Anwendung eines Gemisches von Basen erhält man gemischte Verbindungen. Diese Diamidoazobasen lassen sich durch Einwirkung von salpetriger Säure in ihre Tetrazoverbindungen überführen. Wenn letztere mit Resorcin oder Orcin in alkalischer oder neutraler Lösung combinirt werden, so entstehen schöne scharlachrote Farbstoffe, deren Nüance umsomehr ins Blaue zieht, je höher der Kohlenstoffgehalt der Basen ist. Die Farbstoffe lösen sich in freiem Alkali und färben Baumwolle im alkalischen Bade rasch und seifenecht. Wenn man die aus der Kupplung von Tetrazodiphenyl mit Anilin, Toluidin, Xylidin und Cumidin erhaltenen Diamidoazokörper von neuem diazotirt und zuerst mit 1 Molecül Naphtionsäure zu einer intermediären Verbindung combinirt

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 491.

und diese dann mit 1 Molecül Resorcin oder Orcin weiter verbindet, so gelangt man zu gemischten Verbindungen. (D. P. 42227).

Wenn man nach dem Zus.-Pat. 43486 der Leipziger Anilinfabrik statt des Benzidinsulfats Tolidinsulfat nimmt und dieses in Diamidodibenzolazoditolyl überführt und dann im übrigen wie oben verfährt, so erhält man Farbstoffe, deren Nüance etwas blauer ist, als die der entsprechenden Benzidinderivate.

Nach Dahl & Co. in Barmen (D. P. 40748) wird Paradiamidodiphenylamin $NH^2—C^6H^4—NH—C^6H^4—NH^2$ durch salpetrige Säure leicht in eine Tetrazoverbindung übergeführt, welche sich mit Naphtylamin- bzw. Naphtolsulfosäuren oder mit Gemengen beider zu Tetrazofarbstoffen verbindet, von welchen die aus Tetraazodiphenylamin und Naphtolsulfosäuren entstandenen technisch wertvoll sind. Die mit Schäffer'scher β-Naphtolmonosulfosäure, sowie mit β-Naphtol-α-monosulfosäure gebildeten färben Wolle im sauren Bade violet, die aus Diazonaphtionsäure oder aus der Laurent'schen Sulfonaphtalidamsäure entstehenden α-Naphtolmonosulfosäuren führen zu blauen, die β-Naphtoldissulfosäure G zu violeten, die R-Säure zu tiefblauen Farbstoffen. Da die Bindung der zweiten Azogruppe des Tetrazodiphenylamins ziemlich langsam vor sich geht, so kann man, wie beim Tetrazodiphenyl, auch gemischte Tetrazofarbstoffe erhalten. Mit β-Naphtolmonosulfosäure und β-Naphtoldisulfosäure erhält man z. B. einen blaustichig violet färbenden Tetrazofarbstoff.

Die Diazoverbindung der «-Naphtylamindisulfosäure III von Dahl (D. P. 41957 s. oben S. 464) liefert mit Naphtolen und deren Sulfosäuren brauchbare Azofarbstoffe. Von diesen sind besonders die mit der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure (blaustichiges Scharlach), mit R-Salz (blaurot), mit α-Naphtylamin (rotbraun) und β-Naphtylamin (gelbbraun) technisch verwertbar. Der Farbstoff mit β-Naphtol wird nicht vollständig, die mit β-Naphtol-α-monosulfosäure und mit G-Salz werden überhaupt nicht durch Kochsalz ausgefällt. Der Patentschutz erstreckt sich nur auf die zuerst genannten Combinationen (D. P. 42440 von Dahl & Co. in Barmen).

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen stellt gelbe, rote und violete Azofarbstoffe aus der Tetrazoverbindung des α-Naphtylendiamins her (D. P. 39954). Das aus dem α-Dinitronaphtalin vom Schmelzp. 216° hergestellte α-Naphtylendiamin wird unter Eiskühlung diazotirt, wobei ein starker Ueberschuss von Salzsäure vorhanden sein muss. Wenn die rötlich gelbe Lösung der Tetrazoverbindung in eine Lösung von naphtionsaurem Natrium und essigsaurem Natrium eingetragen wird, so scheidet sich sogleich ein roter Niederschlag aus. Man rührt die berechneten Mengen so lange, bis eine mit Soda alkalisch gemachte Probe beim Aufwärmen keinen Stickstoff mehr entwickelt. Die mit Soda übersättigte Masse wird dann aufgekocht und zur Krystallisation abgekühlt. Mit α-Naphtolmonosulfosäure (der Naphtionsäure entsprechend) erhält man einen violeten Farbstoff; mit β-Naphtylaminsulfosäure (der Schäffer'schen

β-Naphtolsulfosäure entsprechend) einen im alkalischen Bade rot färbenden, mit β-Naphtylaminsulfosäure (aus dem in Alkohol leicht löslichen Natriumsalze nach D. P. 20760)[1]) ebenfalls einen rot färbenden Farbstoff; mit β-Naphtylaminsulfosäure (aus dem in Alkohol schwer löslichen Natriumsalz nach D. P. 20760) einen rötlich gelben; mit β-Naphtol-α-monosulfosäure einen violeten; mit Schäffer'scher β-Naphtolmonosulfosäure einen rotvioleten, mit Salicylsäure einen gelben Farbstoff. Ebenso wie die Azofarbstoffderivate des Benzidins färben auch diese Farbstoffe ungebeizte Baumwolle.

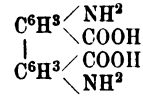
Auch aus dem Paraphenylendiamin und den Naphtolsulfosäuren lassen sich nach dem D. P. 42011 der Badischen Anilin- und Sodafabrik Tetrazofarbstoffe darstellen. Die bisher bekannt gewordenen Azofarbstoffe des Paraphenylendiamins sind technisch nicht verwertbar Dies ist aber der Fall mit folgenden neuen Gliedern dieser Reihe. Es sind dies die Combinationen des Tetrazophenyls mit a) 2 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäuren, Baumwolle rötlich-blau färbend, beständig gegen Essigsäure, durch Natron in reinblau übergehend; b) 1 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäure und 1 Mol. β-Naphtol-α-disulfosäure (R-Salz), Baumwolle blau färbend, beständig sowol gegen Essigsäure als auch gegen Natronlauge.

Zur Darstellung geht man von dem Griess'schen Amidodiazobenzol (Ber. **17**, 603) oder zweckmässig von der acetylirten Diazoverbindung, dem Nietzki'schen Diazoacetanilid (Ber. **17**, 343), der Diazoverbindung des Monoacetylparaphenylendiamins, aus und lässt diese Diazoverbindungen zunächst auf 1 Mol. α-Naphtol-α-sulfosäure einwirken. Bei Anwendung der acetylirten Diazoverbindung erhält man auch ein acetylirtes Product, aus dem die Acetylgruppe durch Kochen mit Alkali oder verdünnter Schwefelsäure entfernt werden muss. Die so erhaltene Paraamidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure wird dann diazotirt und mit den andern Componenten zusammengefügt. Der Anspruch erstreckt sich auf die Darstellung der p-Amidobenzol-azo-α-naphtol-α-monosulfosäure, ferner auf die Darstellung von blauen Azofarbstoffen, indem man die genannte Säure diazotirt und mit α-Naphtol- α-monosulfosäure bezw. mit β-Naphtol-α-disulfosäure combinirt, oder indem man den Amidoazofarbstoff aus p-Amidodiazobenzol und β-Naphtol-α-disulfosäure (Ber. 17, 608) diazotirt und mit α-Naphtol-α-monosulfosäure combinirt.

Nach diesem Verfahren erhält man auch violete Farbstoffe, wenn man in der angegebenen Combination des Tetrazophenyls mit 2 Mol. der α-Naphtol-α-monosulfosäure 1 Mol. durch α-Naphtol oder durch α-Naphtylamin ersetzt. Der mittelst des erstgenannten Körpers dargestellte Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle rötlich violet, welche Färbung seifenbeständig ist und durch Essigsäure nicht verändert, durch Soda blauviolet wird. Der mit α-Naphtylamin erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle schwarzviolet. Die Farbe ist seifenbeständig, wird durch Essigsäure nicht verändert, durch Soda blauviolet (D. P. 42814 der Bad. An. u. S. F.).

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 5, 466.

Ludw. Paul in Fürstenberg a. O. giebt im D. P. 41819 die Darstellung von Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenyldicarbonsäure, sowie von deren Methyl- und Aethyläthern an. Der Erf. bezweckt angeblich die technische Verwertung des Phenanthrens. Dasselbe geht mit Leichtigkeit in Benzidinderivate über. Nach dem von Schultz u. Anschütz (Ann. **196,** 1) angegebenen Verfahren wird das Phenanthren in Phenanthrenchinon, Dinitrophenanthrenchinon, Dinitrodiphensäure und schliesslich in Metadiamidodiphensäure



übergeführt: Diese Säure ist auch von Gräbe (Ann. **167,** 144; Struve, Ber. **10,** 75; Hummel, Ann. **193,** 133; Schultz, Ann. **203,** 95) dargestellt worden. Dieselbe wird diazotirt und mit Aminen und Phenolen zu Azofarben vereinigt.

Die Aether der Diamidodiphensäure werden durch directes Aetherificiren der Säure oder durch Aetherbildung mittelst der Dinitrodiphensäure und Reduction der Aether oder durch Aetherificiren der Diphensäure (Hummel, Ann. **193,** 133), Nitriren und Reduciren der Aether erzeugt.

Die Tetrazoverbindungen der Metadiamidodiphensäure und deren Methyl- und Aethyläther, wobei eine Trennung der α- und β-Derivate nicht vorgenommen wird, geben

mit α- und β-Naphtylamin, sowie mit α- und β-Naphtol unlösliche Verbindungen, die in lösliche Sulfosäuren übergeführt werden können;

mit β-Naphtol-α-Monosulfosäure einer Wolle rotorangefärbenden Farbstoff;

mit β-Naphtol-β-Monosulfosäure ein blaustichiges Orange;

mit β-Naphtol-γ-Disulfosäure, *G*-Salz, ein Scharlach, welches bei Anwendung der freien Säure sich nur in saurer Lösung aussalzen lässt, bei Anwendung der Aether schon bei der Bildung, vollständig auf Zusatz von etwas Salzwasser, ausfällt;

mit β-Naphtoldisulfosäure, *R*-Salz, ein blaustickiges Scharlach;

mit Naphtionsäure ein dem Congo ähnlicher Farbstoff;

mit β-Naphtylaminsulfosäuren rot-orange Baumwollfarbstoffe;

mit α-Naphtol-α-Monosulfosäure ein Carmoisin;

mit α-Naphtol-α-Monosulfosäure und Naphtionsäure ein Wolle im essigsauren Bade bordeaux, Baumwolle im alkalischen Bade violet färbender Farbstoff;

mit Diphenylamin und Homologen ein Baumwolle im alkalischen Bade gelb färbender Farbstoff.

Die Kupplungen mit Naphtol und dessen Sulfosäuren werden in alkalischer Lösung, die mit Naphtylaminsulfosäuren in essigsaurer Lösung ausgeführt.

Die oben (S. 469) angegebene neue Naphtoldisulfosäure der Schöllkopf Aniline and Chemical Comp. in Buffalo giebt nach deren D. P. 40571 schöne rote Farbstoffe, wenn man sie combinirt mit Anilin und dessen Homologen, mit α-Naphtylamin, mit β-Naphtylamin, mit Amidoazobenzol und

dessen Homologen, sowie den Sulfosäuren dieser Körper. Wenn man das Natriumsalz der neuen Naphtoldisulfosäure in 200 l Wasser löst und in diese concentrirte Lösung langsam 65 kg Salpetersäure von circa 40° B. einlaufen lässt, das Gemisch auf 60 bis 70° C. erwärmt, so scheidet sich ein gelber Farbstoff (Brillantgelb) in Krystallen ab. Bei der Neutralisirung mit Potasche fällt das schwer lösliche Kaliumsalz aus. Man kann auch die bei Ueberführung der Mono- in die Disulfosäure erhaltene Schmelze direct nitriren.

Nach dem Zus.-Pat. 42304 stellt man nicht erst die Naphtoldisulfosäure dar und combinirt diese mit Diazokörpern, sondern die durch Sulfiren von Naphtylaminsulfosäure S erhaltene Disulfosäure wird mit Diazoverbindungen (Diazoxylol) vereinigt, worauf die Amidoazokörper diazotirt und mittelst heisser verdünnter Schwefelsäure in Naphtolverbindungen übergeführt werden. Das sogen Brillantgelb wird dargestellt, indem man die Naphtylaminsulfosäure S in Form des Natriumsalzes diazotirt und in die Naphtolsulfosäure S überführt. Aus dieser wird in concentrirter Schwefelsäure durch Zusatz von Salpeter die Nitroverbindung dargestellt.

Combinirt man 1 Molecül Tetrazodiphenyl oder 1 Molecül Tetrazoditolyl mit 1 Molecül α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure (D. P. 40571), so entstehen nach D. P. 43125 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation schwer lösliche Zwischenproducte, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und sich daher mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen combiniren lassen. Von diesen haben die Combinationsproducte mit β-Naphtylamin einen besonders satten Farbenton. Der Farbstoff aus Benzidin + α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure + β-Naphtylamin färbt Baumwolle bläulich rot; ebenso der Farbstoff aus Tolidin + α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure + β-Naphtylamin.

Ebenso wie 1 Mol. Tetrazodiphenyl (Ditolyl) sich zunächst mit 1 Mol. eines Naphtylamins zu einem eine freie Diazogruppe enthaltenden Zwischenproduct vereinigt, ist dies nach D. P. 41095 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin auch mit den Naphtylamindisulfosäuren der Fall. Als besonders geeignet erweist sich die aus der β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes No. 3229 durch Erhitzen mit Ammoniak entstehende Naphtylamindisulfosäure. Die Combination Benzidin + β-Naphtylamindisulfosäure R + β-Naphtylamin bildet einen roten dem Congo ähnlichen Farbstoff. Benzidin + β-Naphtylamindisulfosäure R + β-Naphtylaminmonosulfosäure bildet ebenfalls einen roten säurebeständigen Farbstoff. Bei Anwendung von Phenol als drittes Glied erhält man einen orange, von α-Naphtol einen rotbraunen Baumwollfarbstoff.

Nach D. P. 41362 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin können bei Herstellung der Benzidinfarbstoffe an Stelle der Salze des Tetrazodiphenyls(-ditolyls) gewisse leicht spaltbare Diazoamidoverbindungen der Tetrazoverbindung treten. Diese Verbindungen erhält man, wenn man Tetrazodiphenyl (-ditolyl) auf Amidoazobenzol(-toluol-, xylol-)sulfosäuren in Form von Salzen bei Gegenwart von essigsaurem Natrium einwirken lässt. 1 Mol.

Tetrazoverbindung bildet mit 2 Mol. Amidoazosäure einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen oder längerem Stehen nach Art der Diazoamidoverbindungen leicht zersetzt. Trägt man den frisch bereiteten Niederschlag aber in die Lösung eines Salzes einer Naphtylaminsulfosäure ein, so spaltet sich die Tetrazoverbindung ab und verbindet sich mit letzterer Säure, während die Amidoazosäure regenerirt wird. Die Lösung enthält alsdann nach Zusatz von Soda zur Reactionsmasse zwei Farbstoffe, einerseits Congo z. B. andererseits das regenerirte Säuregelb (amidoazobenzoldisulfosaures Natrium). Auf Zusatz von Säure lässt sich die Säure des Congofarbstoffes ausfällen und durch Filtration abscheiden.

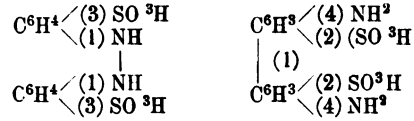
Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin stellt Azofarbstoffe aus den Paradiaminen des Stilbens und Fluorens her. (D. P. 39756). Die aus den Paradiaminen des Diphenyls, Ditolyls und Dixilyls erhaltenen Tetrazokörper vereinigen sich bekanntlich mit den Sulfosäuren des Naphtylamins und Naphtols, überhaupt der Phenole zu Farbstoffen, welche ungebeizte Pflanzenfaser färben. Ebenso verhalten sich auch die aus Diamidostilben und Diamidofluoren entstehenden Tetrazoverbindungen. Nach Strakosch (Ber. **6**, 328) vereinigen sich beim Eintragen von Aetzkali in eine alkoholische Lösung von p-Nitrobenzylchlorid zwei Molecüle dieses Körpers zu p-Dinitrostilben unter Abscheidung von Chlorkalium. Durch Reduction dieses Nitrokörpers, z. B. mit Zinn und Salzsäure, entsteht das Diamidostilben, welches in Nadeln oder Blättchen krystallisirt, die bei 226 bis 227° schmelzen. Das Chlorhydrat und das Sulfat der Base sind in Wasser ziemlich schwer löslich.

Das Diamidofluoren wird nach G. Schultz (Ann. **203**, 100) aus dem Fluoren $C^{13}H^{12}$ durch Nitriren und Reduciren bereitet. Es schmilzt bei 157°. Die Herstellung der Tetrazoverbindungen dieser Körper erfolgt in gewöhnlicher Weise. Mit α-Naphtolmonosulfosäuren bilden dieselben blauviolete Farbstoffe, mit β-Naphtoldisulfosäure, R-Salz, blaue, ebenso mit β-Oxynaphtoësulfosäuren, mit Salicylsäure gelbe, mit α-Naphtylaminsulfosäure rote Farbstoffe u. s. w. Man kann, wie bei den früheren Tetrazoverbindungen, auch gemischte Farbstoffe erzeugen. Combinirt man die Tetrazoverbindungen zunächst mit 1 Molecül β-Naphtoldisulfosäure R und dann mit 1 Molecül Phenol, Kresol, Resorcin, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure G, β-Naphtoltrisulfosäure bezw. mit 1 Molecül Anilin, Toluïdin, Xylidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Dimethylanilin, Diathylanilin, Sulfanilsäure oder Naphtylaminsulfosäure, so entstehen blauviolete Farbstoffe. Alle diese Farbstoffe haben die Eigenschaft, ungebeizte Pflanzenfasern im Seifenbade oder alkalischen Bade direct zu färben.

Nach dem Zus.-P. 43142 erhält man durch Einwirkung der Salze des Tetrazostilbens auf die Naphtoldisulfosäure des Pat. 40571 (vergl. S. 469) einen Farbstoff, welcher Baumwolle und Seide dunkelblau färbt, und nach D. P. 43197 aus einem Molecül Tetrazostilbenchlorid und einem Molecül

Naphtoldisulfosäure des Pat. No. 40571 ein schwer lösliches braunes Zwischenproduct, welches mit Naphtolen und Naphtolsulfosäuren ebenfalls blau färbende Baumwollfarbstoffe liefert.

Die Metanitrobenzolsulfosäure liefert bei der Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Lösung die m-Hydrazobenzoldisulfosäure, welche durch Behandeln mit Salzsäure in Benzidindisulfosäure umgewandelt wird.



Hydrazodisulfobenzolsäure Benzidin-o-Disulfosäure.

Letztere Säure lässt sich in eine Tetrazoverbindung überführen, welche sich nach D. P. 43100 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen vereinigt, oder mit 1 Mol. Phenol etc. zu Zwischenproducten, die dann in bekannter Weise Azofarbstoffe geben. Die Farbstoffe unterscheiden sich dadurch von den isomeren, von Griess aus der Benzidindisulfosäure erhaltenen, dass sie Wolle im sauren Bade anfärben, Baumwolle im alkalischen Seifenbade dagegen nicht, während die aus der Griess'schen Säure erhaltenen auch von Baumwolle aufgenommen werden, aber sonst technisch unbrauchbar sind. Aus der Benzidin-o-disulfosäure und β-Naphtol erhält man einen gelbroten Wollfarbstoff (der isomere Farbstoff nach Griess färbt rotviolet). Die Säure liefert mit α-Naphtoldisulfosäure einen blauroten (die isomere einen rotvioleten), mit Diphenylamin einen gelben (die isomere einen gelbbraunen), mit α-Naphtylamin einen rotbraunen (die isomere einen schmutzigroten), mit α-Naphtylaminsulfosäure einen gelbbraunen (die isomere einen schmutzigroten, mit 1 Mol. β-Naphtylamin und 1 Mol. β-Naphtylaminmonosulfosäure einen braungelben (die isomere einen schmutzigroten) Wollfarbstoff.

Das von Nietzki (Ber. **17**, 345) beschriebene symmetrische g-Diamidoazobenzol lässt sich nach D. P. 40740 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin in eine Tetrazoverbindung überführen, die mit 2 Mol. α-Naphtylaminsulfosäure, α-Naphtolsulfosäure oder β-Naphtoldisulfosäure R Azofarbstoffe liefert, welche ungebeizte Baumwolle direct färben.

Die Thatsache, dass aromatische Hydrazine sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt condensiren, gilt auch in Bez. auf Phenanthranchinon. Die Producte sind gefärbt, aber in Wasser unlöslich, daher als Farbstoffe schlecht zu verwerten. Bei Anwendung der Sulfosäuren aromatischer Hydrazine gelangt man indessen nach D. P. 40745 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin zu wasserlöslichen Farbstoffen, welche Wolle im sauren Bade orange bis rot färben. Die Farben sind gegen Säuren und Alkalien beständig. Die Hydrazinsulfosäuren werden durch Reduction der Sulfosäuren der Diazoverbindungen mittelst Zinnchlorürs oder schwefliger Säure dargestellt. Die Farbstoffe bilden sich beim Erwärmen von 1 Mol.

Phenanthrenchinon mit einer wässerigen Lösung von 2 Mol. der betreffenden Hydrazinsulfosäure.

Das Zwischenproduct, welches durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid bzw. Tetrazoditolylchlorid auf 1 Mol. der β-Naphtoldisulfosäure oder eines andern Phenols oder Amins entsteht, vermag sich bekanntlich mit einem zweiten Mol. eines andern Amins oder Phenols, bezw. deren Sulfosäure oder Carbonsäure, zu Baumwollfarbstoffen zu vereinigen. Ausser den in den Patenten 28753, 39096, 26012, 32958 und 35341[1]) beschriebenen hierher gehörigen Farbstoffen werden von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin im D. P. 40954 noch die folgenden Combinationen beansprucht. Als Amidosulfosäuren und Phenolsulfosäuren kommen zur Anwendung: m-Amidobenzolsulfosäure, p-Amidobenzolsulfosäure, o-Toluidin-p-Sulfosäure, p-Toluidin-o-Sulfosäure, α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure, insofern als die aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl (tolyl) und 1 Mol. der oben genannten Verbindungen entstehenden Producte mit 1 Mol. eines anderen Amins oder Phenols (bezw. einer Sulfosäure oder Carbonsäure dieser Substanzen) zu Farbstoffen vereinigt werden und zwar mit Naphtylaminsulfosäure, Phenol, Resorcin, Naphtol, Naphtolmonosulfosäure, Naphtoldisulfosäure, Salicylsäure, Oxynaphtoësäure.

Wird die Dioxynaphtalinsulfosäure, welche durch Schmelzen von Naphtalintrisulfosäure mit Aetznatron entsteht (D. P. 42261; s. S. 470), mit Diazobenzol, p-Diazobenzolsulfosäure, α-Diazonaphtalin oder α-Diazonaphtalinsulfosäure combinirt, so entstehen gelbbraune oder rotbraune Farbstoffe, welche von Wolle in saurem Bade aufgenommen werden. (D. P. 42270 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation.

Die mittelst der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure des D. P. 39925 (vgl. S. 465) dargestellten Tetrazodiphenylfarbstoffe zeichnen sich durch besondere Schönheit der Farbe aus. Aus Tetrazodiphenylchlorid und der δ-Säure erhält man einen feurig gelbroten Baumwoll-Farbstoff. Mit Tetrazoditolyl entsteht ein bläulich roter Farbstoff. Ein noch blauerer roter Farbstoff von Saffraninnüance wird aus der δ-Säure und Diamidodiphenoläther gebildet. (D. P. 42021 der Farbenfabriken von Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld). Die δ-Säure scheint ein Gemisch der Cassella'schen F-Säure und der Brönner'schen β-Naphtylamin-β-sulfosäure zu sein. Es ist wahrscheinlich, dass das Bayer'sche Benzopurpurin B dem Schema Tolidin$\begin{cases}\text{Brönner-Säure}\\\text{Brönner-Säure}\end{cases}$, das Deltapurpurin 5 B Tolidin$\begin{cases}\text{F-Säure}\\\text{Brönner-Säure}\end{cases}$ und das von Cassella in den Handel gebrachte Diaminrot 3 B dem Schema Tolidin$\begin{cases}\text{F-Säure}\\\text{F-Säure}\end{cases}$ entspricht.

Ebenso, wie es die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. bei der Naphtylaminsulfosäuren enthaltenden Tetrazofarbstoffen schon gezeigt haben, erfahren auch die diesen Componenten enthaltenden gewöhnlichen Azofarb-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 437; 9, 484; 6, 448; 7, 436; 8, 421.

stoffe eine Veränderung der Nüance, wenn die Naphtylaminsulfosäuren alkylirt werden. Diazoverbindungen geben mit jenen gelbe bis hochrote, mit diesen blaurote bis blauschwarze Azofarbstoffe. Aus Diazobenzolsulfosäure und Methyl-β-Naphtylamin-β-monosulfosäure entsteht ein Bordeaux, aus Paradiazonitrobenzol und Aethyl-β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure ein Blaurot und aus Diazonaphtalinazobenzolsulfosäure und der oben genannten Säure ein Blauschwarz. Im D. P. 41510 beanspruchen die Erf. die Darstellung einiger Wolle bordeaux und blauschwarz färbender Azofarbstoffe durch Einwirkung der diazotirten Amidoazobenzolsulfosäure, des Paranitranilins und der diazotirten Amidonaphtalinazobenzolsulfosäure auf die methylirten, äthylirten, propylirten, amylirten und benzylirten β-Naphtylaminsulfosäuren.

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld haben Neuerungen in der Darstellung gelber, roter und blauer Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenoläthern und Phenolen oder Aminen im D. P. 40247, Zusatz zu D. P. 38802[1]) angegeben.

Wenn 1 Mol. Tetrazodiphenoläther auf 1 Mol. eines Phenols oder Amins oder der entsprechenden Sulfosäure einwirkt, so entstehen Körper, die bei nochmaliger Condensation mit Phenolen oder Aminen Farbstoffe bilden. Z. B. Diamidodiphenoläther (Dianisidin) wird in die Tetrazoverbindung übergeführt und diese wird in einer Natriumacetatlösung mit der berechneten Menge α-Naphtylaminsulfosäure (1 Mol.) combinirt. Es bildet sich ein brauner Niederschlag. Dies Zwischenproduct wird weiter mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin versetzt, worauf man nach dem Neutralisiren mit Alkali einen in kaltem Wasser unlöslichen, in heissem Wasser schwer löslichen Farbstoff erhält, der Baumwolle tief blau färbt. Es liegt auf der Hand, dass sich dies Verfahren in mannigfacher Weise variiren lässt.

Wenn bei der Reaction der Tetrazoverbindungen der Diparadiamine der Diphenylreihe auf Naphtylaminsulfosäuren die letzteren durch die alkylirten Derivate derselben ersetzt werden, so erhält man nach D. P. 41761 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld wesentlich blauere Farbstoffe als bisher. Man lässt die wässrigen Lösungen der Tetrazosalze in die wässrige Lösung der Salze der Mono- oder Disulfosäuren der methylirten oder äthylirten α- oder β-Naphtylamine einlaufen, stumpft vorhandene Mineralsäure durch essigsaures Natrium ab und erwärmt. Auch bei Anwendung neutraler oder schwach alkalischer Lösungen gelingt die Farbstoffbildung. Aus Tetrazodiphenyl und Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure entsteht ein schön blau-roter Farbstoff, welcher Baumwolle in alkalischem Bade färbt und leicht in Wasser löslich ist, während der in analoger Reaction mittelst der nicht alkylirten Säure erhaltene unlöslich und technisch wertlos ist. Aus Tetrazoditolylchlorid und Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure entsteht ein blau-roter Farbstoff von Safraninnüance

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 485.

und unterscheidet sich von dem analogen Deltapurpurin 5 B ausser durch seine blauere Farbe auch durch seine grössere Echtheit gegen Säuren.

Die durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen auf alkylirte Naphtylamine oder deren Sulfosäuren entstehenden schönen blauroten Farbstoffe entstehen nach dem Zus. P. 42771 auch, wenn man die aus Tetrazoverbindungen und Naphtylaminen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren entstehenden Farbstoffe mit Alkylhaloiden behandelt. Durch Methylirung des Deltapurpurin (G) aus Tetrazodiphenyl und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure entsteht ein Farbstoff, der demjenigen aus Tetrazodiphenyl und methylirter β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure gleicht, aber blauer als letzterer färbt. Durch Aethylirung des Benzopurpurins 1 B (aus Tetrazoditolyl und β-Naphtylamin-β-monosulfosäure) erhält man den im Pat. 41761 beschriebenen Farbstoff, das Rosazurin G. Wendet man an Stelle des Benzopurpurins 1 B das Deltapurpurin 5 B an, so erhält man einen noch blaueren Farbstoff, der mit dem aus Tolidin und alkylirter δ-Säure entstehenden Rosazurin B identisch ist.

Nach dem Zus.-P. 43169 können die alkylirten Sulfosäuren mit Tetrazoverbindungen der Diamine Zwischenproducte bilden, die sich mit Aminen, Naphtolen, sowie deren Sulfo- und Carbonsäuren zu vereinigen vermögen. So erhält man aus Tetrazodiphenyl und Methyl-β-Naphtylamin-δ-sulfosäure ein Zwischenproduct, welches mit β-Naphtylamin-δ-sulfosäure einen schön roten Farbstoff bildet, der blauer ist als der analoge nicht methylirte Farbstoff Deltapurpurin G; ferner einen von diesem durch seine Löslichkeit verschiedenen Farbstoff aus Tolidin, Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure; weiter zwei gelbere Farbstoffe aus Benzidin bezw. Tolidin, Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und Naphtylamin; einen blauvioletten aus Diamidodiphenoläther, Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und α-Naphtol-α-monosulfosäure und einen blauroten aus Tolidin, α-Naphtionsäure und Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure. Man kann also auch umgekehrt die Zwischenproducte aus 1 Molecül Tetrazoverbindung und 1 Molecül Phenol oder Amin etc. auf die alkylirten Naphtylaminsulfosäuren einwirken lassen.

In einem dritten Zusatz (D. P. 43204) wird angegeben, dass auch die Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenoläther, des Diamidostilbens und der Diamidostilbendisulfosäure mit alkylirten Naphtylaminsulfosäuren technisch wertvolle Azofarbstoffe liefern. Aus Diamidodiphenoläther erhält man nach der Diazotirung mit äthylirter β-Naphtylamin-δ-sulfosäure einen tief blaurot färbenden Baumwollfarbstoff, einen ähnlichen aus Diamidostilben und methylirter β-Naphtylamin-δ-sulfosäure.

H. Wichelhaus hat neue Azofarbstoffe aus den Diazoverbindungen von Diamidodiphenylketon, dessen Hydrol und dessen Sulfosäuren dargestellt. (D. P. 39958.) Der Diamidodiphenylketon $CO(C^6H^4 \cdot NH^2)^2$ entsteht aus dem Fuchsin durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure (Ber. 1886, S. 110). Um dasselbe von dem zugleich entstandenen Anilin und Toluidin zu befreien, macht man die Lösung alkalisch und treibt diese Basen mit Wasser-

dampf ab. Die Lösung wird dann mit Schwefelsäure genau neutralisirt und eingedampft, bis sich eine Krystallhaut zeigt. Beim Erkalten krystallisirt dann das Sulfat des Amidoketons aus, während diejenigen des unangegriffenen Rosanilins und Pararosanilins in Lösung bleiben. Aus dem Chlorid des Amidoketons wird nun mit Natriumnitrit die Tetrazoverbindung hergestellt, welche mit Phenolen und Aminen, sowie deren Sulfosäuren Farbstoffe bildet. Mit Resorcin entsteht ein Körper $CO(C^6H^4 \cdot N^2)^2 \cdot C^6H^3(ONa)^2$, welcher ungebeizte Baumwolle gelb färbt. Der mit Naphtionsäure entstehende Farbstoff $CO(C^6H^4N^2)^2 \cdot [C^{10}H^5(NH^2)SO^3Na]^2$ färbt rot. Man kann auch das Amidoketon durch Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure in das Hydrol $CH(OH) \cdot (C^6H^4 \cdot NH^2)^2$ überführen, ferner die Sulfosäuren desselben darstellen und die Tetrazoverbindungen dieser Körper zur Farbstoffbildung benutzen. Die Tetrazoverbindung aus Hydrol verbindet sich mit α-Naphtol zu dem Körper $CH(OH) \cdot (C^6H^4N^2)^2(C^{10}H^6ONa)^2$, welcher Baumwolle braunrot färbt.

H. Wichelhaus und C. Krohn in Berlin haben einen roten Azofarbstoff aus Naphthionsalz folgendermaassen erhalten. 2 Mol. Naphthionsalz werden mit 1 Mol. Natriumnitrit in Wasser gelöst und unter Abkühlung mit 1 Mol. verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach 2—3 Stunden ist die Reaction beendet. Es entsteht das saure Natriumsalz der Amidoazonaphtalindisulfosäure nach folgender Gleichung:

$$2C^{10}H^6\begin{matrix}NH^2\\SO^3Na\end{matrix} + NaNO^2 + H^2SO^4$$
$$= C^{10}H^6\begin{matrix}N = NC^{10}H^5\begin{matrix}NH^2\\SO^3Na\end{matrix}\\SO^3H\end{matrix} + Na^2SN^4 + 2H^2O.$$

Man setzt zur Ueberführung in das neutrale Salz die berechnete Menge Soda zu und kann die Lösung dann sofort zum Färben benutzen; auch kann man den Farbstoff in fester Form erhalten durch Aussalzen oder Eindampfen. Das neutrale amidoazonaphtalindisulfosaure Natrium färbt Seide, Wolle und mit Thonerde oder Tannin gebeizte Baumwolle ziegelrot. Die Farbe zeichnet sich durch grosse Lichtbeständigkeit aus. (D. P. 42382.)

Hans Cornelius in München beschreibt im D. P. 39944 die Darstellung von Hydrazoïnen durch Condensation von Hydrazoverbindungen mit Aldehyden.[1]) Beim Erhitzen von Hydrazobenzol oder einem Substitutionsproduct desselben mit einem Aldehyd auf 120 bis 150° tritt eine Reaction nach folgendem Schema ein:

$$\begin{matrix}R^1—NH\\|\\R^2—NH\end{matrix} + \begin{matrix}R^3\\|\\CHO\end{matrix} = \begin{matrix}R^1—N\\|\\R^2—N\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}H\\\\R^3\end{matrix} + H^2O$$

Das Product wird durch Behandeln mit Wasserdampf von überschüssigem Aldehyd und in geeigneter Weise, durch Lösen in Alkohol oder in Form der Sulfosäure, gereinigt. Die Hydrazoïne besitzen gelbe, gelbrote, braunrote bis bordeauxrote Färbungen, ebenso die Sulfosäuren; sie färben direct die tierische Faser. Patentirt ist die Condensation von Hydrazobenzol, Hy-

[1]) Tech. chem. Jahrb. 9, 474.

drazotoluol, Azophenin, Hydrazobenzolsulfosäure, Hydrazotoluolsulfosäure mit Benzaldehyd, Ortho-, Meta- und Paranitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, Zimmtaldehyd, Metamethylbenzaldehyd, und die Darstellung von Sulfosäuren der Hydrazoïne durch Erwärmen derselben mit rauchender Schwefelsäure.

B. Homolka in Höchst a. M. stellt blaue, blaugrüne und violete Farbstoffe durch Condensation von aromatischen Hydrazoverbindungen mit Nitrosoverbindungen in Gegenwart eines Condensationsmittels her. Als Condensationsmittel eignet sich am besten wässerige oder gasförmige Salzsäure. Man erhält sowol mit Nitrophenolen als auch mit Nitrosaminen Farbstoffe. Ein inniges Gemenge von Hydraazobenzol und Paranitrosophenol wird allmälig in 10 bis 15 Tle. mässig concentrirter Salzsäure eingetragen, oder man löst das Nitrosophenol in der Salzsäure auf und trägt das Hydrazobenzol ein. In beiden Fällen wird entweder im offenen Gefäss zum Sieden oder im geschlossenen Gefäss auf 100 bis 105° so lange erhitzt, bis die Farbe der Flüssigkeit rein tiefblau geworden ist. Die Lösung enthält nun das salzsaure Salz der neuen Farbbase. Durch Zusatz von Alkalisulfat oder von verdünnter Schwefelsäure entfernt man das aus einem etwaigen Ueberschusse von Hydrazobenzol entstandene Benzidin (dasselbe wird als unlösliches Sulfat gefällt), übersättigt nach dem Abfiltriren mit Alkali und extrahirt die Farbbase mit Aether. Die ätherische Lösung zeigt im durchfallenden Lichte die rote Farbe des Eosins und fluorescirt im reflectirten Lichte prachtvoll gelb; nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt die Base als violetrotes Oel, welches krystallinisch erstarrt. Die Salze der Farbbase sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Lösungen sind blau und fluoresciren rot; sie zeigen ein charakteristisches Absorptionsspectrum aus drei Banden. Die Salze färben Wolle und Seide blauviolet. Man kann leicht Sulfosäuren der Base erhalten.

Hydrazobenzol und Nitrosoresorcin geben eine in roten Prismen krystallisirende Base, deren Salze violete Farbstoffe sind.

Hydrobrazenzol und Nitroso-β-Naphtol geben eine orangegelbe krystallisirende Basis, deren salzsaures Salz violetblau färbt.

Die Base aus Hydrazobenzol und Nitrosodimethylanilin krystallisirt in cantharidenbraunen Prismen. Die Lösungen derselben sind eosinrot und fluoresciren gelb. Die Salze sind blaugrün gefärbt. Sie eignen sich weniger gut zum Färben als die Salze der Sulfosäure der Basis, welche Wolle und Seide blau färbt. Die Lösungen der Alkalisalze sind rotviolet und zeigen ziegelrote Fluorescenz. (D. P. 40369.)

B. Fischer und H. Michaelis in Berlin stellen Oxyazofarbstoffe durch Combination von Diazoamidoverbindungen mit Phenolen und deren Sulfosäuren her. (D. P. 40890). Dieselben werden durch Schmelzen oder starkes Erhitzen der Componenten gebildet. Der Patentanspruch lautet auf die Darstellung von Oxyazofarbstoffen, darin bestehend, dass Diazoamidoverbindungen mit Phenolen entweder gemischt und geschmolzen werden, oder dadurch, dass die genannten Substanzen gemeinschaftlich in Holzgeist, Aethyl-

alkohol, Aceton, Kohlenwasserstoffen oder dergleichen gelöst werden, das Lösungsmittel verjagt und die Masse darauf erwärmt wird. Unter Diazoamidoverbindungen sind verstanden: Diazoamidobenzol, Diazoamidotoluol (Ortho- und Para-Verbindung), Diazoamidoxylol, Diazoamidoazobenzol, $C^6H^5 \cdot N^2 \cdot C^6H^4 \cdot N^2 \cdot NH \cdot C^6H^4 \cdot N^2 \cdot C^6H^5$, Diazoazobenzolanilid $C^6H^5 \cdot N^2 \cdot C^6H^4 \cdot N^2 \cdot NHC^6H^5$. Unter Phenolen sind verstanden: Phenol, Resorcin, Naphtol, Orcin. Zum Zwecke des Ausfärbens oder Bedruckens von Stoffen können die Farbstoffe aus ihren Componenten direct aus der Faser erzeugt werden, indem die Stoffe mit einem (am besten molecularen) Gemenge einer Diazoamidoverbindung und eines Phenols oder einer Lösung derselben, event. unter Zusatz eines Verdickungsmittels in Berührung gebracht, darauf gedämpft und getrocknet werden. Die Farbstoffbildung erfolgt aus dem Diazoamidobenzol und Naphtol nach folgender Gleichung:

$$C^6H^5 \cdot N^2 \cdot NH \cdot C^6H^5 + C^{10}H^7 \cdot OH = C^6H^5 \cdot NH^2 + \underset{\text{Azobenzolnaphtol}}{C^6H^5 \cdot N^2 \cdot C^{10}H^6 \cdot OH}$$

H. J. Walder in Unterstrass bei Zürich stellt braune Farbstoffe durch Einwirkung von salpetriger Säure bezw. Nitriten auf die Monosulfosäuren von Phenolen her. (D. P. 40897). Man stellt durch Erhitzen von Phenol und Schwefelsäure von 66° B. auf 135°, Erkaltenlassen, Verdünnen mit dem gleichen Vol. Wasser eine Lösung her, die man bei 45° mit festem Kaliumnitrit versetzt. Durch Aussalzen gewinnt man einen mit brauner Farbe in Wasser löslichen Farbstoff, β-Naphtolsulfosäure giebt bei gleicher Behandlung einen braunroten, Resorcinmonosulfosäure einen braunen Farbstoff.

Nach dem D. P. 40575 von A. Leonhardt & Co. in Mühlheim soll in dem im D. P. 38735 [1]) beschriebenen Verfahren zur Umwandlung der Paranitrotoluolsulfosäure in die condensirte Amidosulfosäure Natronlauge und Zinkstaub nicht nacheinander, sondern gleichzeitig angewendet werden. Man erhitzt, bis die gelbrot gewordene Flüssigkeit sich wieder entfärbt hat. Die Hydrazinverbindung der Amidosäure liefert durch Kochen mit Kupfersulfat eine neue Sulfosäure, aus welcher durch Destillation mit Natronkalk Stilben entsteht; folglich ist die Amidosulfosäure D. P. 38735 Diamidostilbendisulfosäure (was Bender und Schultz, loc. cit., schon früher nachgewiesen haben). Die Tetrazostilbendisulfosäure giebt mit Phenol und α-Naphtol, sowie mit β-Naphtylamin und β-Naphtylaminsulfosäure brauchbare gemischte Azofarbstoffe. Beansprucht werden die Combinationen mit den in D. P. 38735 genannten Aminen und Phenolen.

A. Leonhardt in Mühlheim sucht ferner gewisse nach D. P. 38735 erhältliche Farbstoffe alkalibeständiger zu machen (D. P. 42466). Einige aus Tetrazosulfosäuren und Phenolen combinirte Farbstoffe werden schon durch schwache Alkalien, z. B. beim Seifen der damit gefärbten Baumwolle, in ihrem Farbton verändert. Dahin gehört der aus Tetrazostilbendisulfosäure mit Phenol erhaltene (D. P. 38735 [1]), sowie das Condensationsproduct aus

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 487.

Paranitrotoluolsulfosäure, welches dabei aus Gelb in Rot umschlägt. Dies rührt daher, dass die aus Phenolen erhaltenen Farbstoffe basische Salze zu bilden vermögen. Wenn man aber die Phenolbestandteile alkylirt, so ist dies nicht mehr möglich, und es entstehen beständige Farbstoffe. Der aus Tetrazostilbendisulfosäure und Phenol erhaltene Farbstoff wird beständig, wenn er mit Benzylchlorid in alkoholischer Lösung erwärmt wird, oder wenn derselbe äthylirt wird. Das aus Paranitrotoluolsulfosäure mittelst Natronlauge gewonnene rote Condensationsproduct (D. P. 38735) giebt eine beständige, durch Alkali nicht mehr in Rot überschlagende gelbe Färbung, wenn dasselbe chlorirt, bromirt oder nitrirt wird.

Poirrier, Roussin und Rosenstiehl stellen rotviolete bis schwarzviolete Azofarbstoffe her, indem die Diazoderivate der Metasulfanilsäure, der Parasulfanilsäure, der Ortho- und Paratoluidinsulfosäure mit α-Naphtylamin combinirt werden, das Product wiederum diazotirt und alsdann mit Metaphenylendiamin, Metatoluylendiamin oder Resorcin combinirt wird. Die vom Resorcin herrührenden Farbstoffe sind rotviolet, alle übrigen schwarzviolet. Die Farbstoffe färben Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide im alkalischen, sauren oder neutralen Bade an (D. P. 42992).

Poirrir und Rosenstiehl in Paris stellen gelbe, orange und rote Farbstoffe aus Azoxyanilin und Azoxytoluidin, welche Körper aus Metanitraanilin bezw. dem Nitrotoluidin vom Schmelzp. 107° gewonnen werden, nach dem D. P. 44045 folgendermaassen her. Der Nitrokörper wird in heisser Aetznatronlauge mit Zinkstaub reducirt. Der sich abscheidende gelbe Niederschlag wird aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Man löst das Reductionsproduct in Salzsäure und versetzt die Lösnng mit Natriumnitrit. Die Flüssigkeit enthält alsdann Azoxyanilin bezw. Azoxytoluidin. Wenn die Azoxyanilinlösung mit α-naphtolsulfosaurem Natrium und Natriumcarbonat versetzt wird, so scheidet sich nach einiger Zeit auf Zusatz von Kochsalz ein blaurot färbender wasserlöslicher Körper aus. Die das Azoxyderivat enthaltende Flüssigkeit giebt mit Metatoluylendiamin bei gleicher Behandlung einen braunen in Wasser wenig löslichen Farbstoff. Es sind noch combinirt worden das Azoxyanilin mit β-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), Resorcin, Naphtionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure, α-Naphtylamin; das Azoxytoluidin mit α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), Resorcin, Naphtionsäure, Phenol oder α-Naphtylamin.

Nach dem D. P. 44269 erhalten Poirrier und Rosenstiehl Azofarbstoffe durch Reduction des Dinitrobenzils in alkalischer Lösung und Combination des Azoderivats mit Metaphenylendiamin, Diphenylamin, α-Naphtylamin, Naphtionsäure, β-Naphtol-α-disulfosäure und α-Naphtol-α-monosulfosäure. Dinitrobenzil wird nach Zagumenny (Ber. 1872, S. 1100) erhalten, wenn man das durch Oxydation des Benzoïns gewonnene Benzil nitrirt. Die Darstellung wird dadurch vereinfacht, dass man Benzoïn direct nitrirt, indem alsdann die Oxydation und die Nitrirung gleichzeitig vor sich gehen. 5 kg Dinitrobenzil werden mit 50 l Wasser und 23 kg Natronlauge von 36° B.

gemischt, alsdann wird das Gemisch zum Kochen erhitzt und langsam und in kleinen Portionen 10 kg Zinkstaub eingeführt, worauf die Flüssigkeit sich vollständig entfärbt. Hierauf giesst man dieselbe in 65 kg Salzsäure von 20° B. und lässt 20—30 Minuten kochen. Sodann neutralisirt man das Ganze mit kohlensaurem Natron und filtrirt. Der Niederschlag von Zinkcarbonat wird heiss ausgewaschen. Die Flüssigkeiten werden zusammengegossen und können, nachdem sie concentrirt sind, zur Darstellung des Polyazoderivats dienen. Es ist nicht gelungen, diese Reductionsproducte zu isoliren. Die Flüssigkeiten enthalten nach der Reduction Amidoderivate, welche direct zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden können. Man nimmt von der Lösung des Reductionsproductes eine Menge, welche 12·1 kg des Amidoderivats entspricht. Man setzt derselben 22 kg Salzsäure von 20° B. hinzu, kühlt mit Eis ab und lässt 26 kg einer Lösung von salpetrigsaurem Natron von 33 Proc. hineinfliessen; man rührt dann während einiger Augenblicke um und lässt 2—3 Stunden reagiren. Die Flüssigkeit giebt auf Zusatz von α-naphtol-α-monosulfosaurem Natrium und Natriumcarbonat eine Lösung, aus welcher durch Kochsalz ein roter, wasserlöslicher Farbstoff ausgesalzen wird. Mit Metaphenylendiamin entsteht auf gleiche Weise ein rotbrauner, mit Diphenylamin ein orangegelber, mit α-Naphtylamin ein rotvioleter, mit Naphtionsäure ein brauner, mit β-Naphtol-α-disulfosäure ein violeter Farbstoff. Alle diese Körper färben Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide im neutralen, alkalischen oder sauren Bade. Die Farben werden mit den gebräuchlichen Beizen lebhafter.

Bernthsen (Ber. 1887, S. 924, 942), beschreibt das Monomethylorange $C^6H^4{<}^{SO^3Na}_{N^2\cdot C^6H^4\cdot NH(CH^3)}$ methylamidoazobenzolsulfosaures Natrium. 220 g sulfanilsaures Natron wurden mit 74 g Natriumnitrit und 100 g concentrirter Schwefelsäure unter Verwendung von etwa 1·5 l Wasser zu Diazobenzolsulfosäure umgesetzt, letztere abfiltrirt und allmälig in eine aus 80 g Monomethylanilin, 80 g concentrirter Salzsäure und 300 g Wasser bestehende Mischung eingetragen. Die alsbald durch schwache Rotfärbung sich anzeigende, aber nur langsam fortschreitende Reaction vollzog sich schneller ohne Eiskühlung und beim Erwärmen auf 30°. Die Flüssigkeit erstarrt fast zu einem Brei violetroter Nadeln, noch bevor alle Diazosäure eingetragen ist; bei weiterer Zugabe der letzteren beobachtet man dann selbst bei energischerem Kühlen und teilweiser Neutralisation eine Entwickelung von Stickstoff, obschon noch ein Teil des Methylanilins vorhanden ist. Die Masse wird abgesogen und durch Lösen in Natronlauge in das schön krystallisirende Natronsalz übergeführt. Die Ausbeute an letzterem betrug nur 30 Proc. der Theorie. Das Monomethylorange bildet grosse orangerote Blätter, welche in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger löslich sind und sich von dem sonst sehr ähnlichen Helianthin hauptsächlich durch ihre mehr rote Farbe unterscheiden.

5. Verschiedene Farbstoffe.

Phenosafranin entsteht nach Barbier und Vignon (Bull. soc. chim. **48**, 338) aus Amidoazobenzol und Nitrobenzol bei Wasserstoffentwickelung

$$C^{12}H^{11}N^3 + C^6H^5NO^2 + HCl + H^2 = C^{18}H^{15}N^4Cl + 2H^2O$$

1 Mol. Amidoazobenzol, Eisen und Salzsäure werden mit soviel Nitrobenzol versetzt, dass das Gemisch flüssig ist, und im Oelbad am Rückflusskühler erhitzt. Der Rückstand wird mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt, und nach Abtreiben des überschüssigen Nitrobenzols wird die wässerige Lösung mit Ammoniak versetzt und das Phenosafranin mit Kochsalz ausgesalzen.

Nach D. P. 38573 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) erhält man blaue Farbstoffe durch gemeinschaftliche Oxydation von aromatischen Monaminen und unsymmetrisch dialkylirten Paradiaminen, wie $C^6H^3{<}^{N(CH^3)^2}_{NH^2}$, bei Gegenwart von Thioschwefelsäure. Dabei bilden sich zunächst Zwischenproducte, die durch weitere Oxydation in die Farbstoffe übergehen. Bei der ersten Phase der Reaction kann man nun nach D. P. 39757 von M., L. und B. auch die Paranitrosoderivate der tertiären Amine selbst als oxydirende Agentien benutzen. Man braucht dann zur Vollendung der Reaction entsprechend weniger Chromsäure. Man löst z. B. 12 kg Dimethylanilin in 35 bis 40 kg conc. Salzsäure und setzt 7·2 kg Natriumnitrit zu. Das Nitrosodimethylanilin wird in 2000 l Wasser gelöst und die Lösung mit 12 kg Dimethylanilin, als salzsaures Salz, versetzt, ferner mit 54 kg Chlorzink und 25 kg Natriumthiosulfat. Nachdem man auf 90° erhitzt hat, setzt man 10 kg Kaliumbichromat zu, kocht 2 Stunden lang und zersetzt den Chromlack mit 28 kg Schwefelsäure. Nach dem Verjagen der schwefligen Säure wird mit 18 kg Natriumchromat weiter oxydirt und der Farbstoff mit Kochsalz als Chlorzinkdoppelsalz gefällt.

Substituirte Naphtylendiamine und violete bis blaue Farbstoffe aus denselben und den Nitrosoderivaten tertiärer aromatischer Amine stellen Durand & Huguenin in Hüningen nach D. P. 40886 dar. Wenn man Bioxynaphtalin (Ebert und Merz, Ber. **9**, 609) bei Gegenwart eines Condensationsmittels (Chlorzink, Aluminiumchlorid) mit Anilin, Anisidin oder deren Homologen behandelt, so bilden sich Naphtylendiamin-Derivate.

$$C^{10}H^6(OH)^2 + 2\,C^6H^5NH^2 = 2\,H^2O + C^{10}H^6(NH\cdot C^6H^5)^2$$

Diphenylnaphtylendiamin

Die Reaction geht schon bei Gegenwart von Salzsäure vor sich. Das Diphenylnaphtylendiamin ist ein weisser Körper vom Schmelpunkt 163·5°, unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, Benzol etc. Das Paraditolylnaphtylendiamin schmilzt bei 237°; das Orthoditolylnaphtylendiamin bei 106°, das Metadixylylnaphtylendiamin bei 130°. Bei der Behandlung dieser Verbindungen mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin in alkoholischer oder in essigsaurer Lösung bilden sich violete bis blaue Farbstoffe, die in

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 496.

siedendem Wasser leicht löslich sind und Wolle, Seide und gebeizte Baumwolle färben.

Das Chinolinrot, welches aus Teerchinolin vom Siedepunkt 235 bis 240° und Benzotrichlorid mittelst Chlorzinks hergestellt wird, verdankt seine Entstehung dem Gehalt des Teerchinolins an Isochinolin und Chinaldin, wie A. W. Hofmann (Ber. 1887, 1) nachgewiesen hat. Da nun für die Zwecke der Photographie (als Sensibilisator) ein sehr reines Chinolinrot verlangt wird, so wird dieses von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin aus den chemisch reinen Componenten dargestellt. Das Benzotrichlorid kann dabei durch $C^6H^5 \cdot CClBr^2$, das Chinaldin durch seine Homologe ersetzt werden. 10 Tle. Isochinolin werden mit 11 Tln. Chinaldin (bezw. 11·5 Tln. Toluchinaldin, 12 Tln. Xylochinaldin oder 12·5 Tln. φ-Cumochinaldin) und mit 5 Tln. Chlorzink vermischt und auf ca. 120 bis 130° erhitzt. Sodann lässt man bei dieser Temperatur 15 Tle. Benzotrichlorid langsam und unter Umrühren einlaufen. Die erhaltene Schmelze wird mit Kalkmilch und Wasser verrührt und mit Dampf erhitzt, bis kein Oel mehr übergeht. Hierauf wird die Masse heiss filtrirt und die Lösung mit 4 Tln. concentrirter Salzsäure versetzt, worauf sich beim Erkalten der Farbstoff krystallinisch abscheidet (D. P. 40420).

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen beschreibt im D. P. 41518 die Herstellung einer wasserlöslichen Verbindung von Naphtazarin und Sulfiten und die Erzeugung schwarzer bis grauer Töne mittelst derselben oder des Naphtazarins. Es soll das bisher in der Färberei nicht benutzte Naphtazarin praktisch verwertbar gemacht werden. Dies wird erreicht durch die bisher für diesen Zweck nicht verwendeten Chrombeizen, sowie dadurch, dass das unlösliche Naphtazarin durch Behandlung mit Sulfiten wasserlöslich gemacht wird. Letzteres geschieht, indem 10proc. Naphtazarinteig mit einer Natriumbisulfitlösung von 30 bis 40° B. einige Tage hindurch bei 50 bis 70° in Berührung bleibt. Das Filtrat kann dann ohne weiteres verwendet werden; oder die Farbstoffverbindung wird ausgesalzen. Die braune, blaugrün fluorescirende Lösung ist gegen Säuren beständig und wird durch Alkali und Alkalicarbonat zersetzt unter Regenerirung von Naphtazarin. In der Lösung bewirken metallische Mordants keine Abscheidung eines Farblacks; diese tritt aber ein, wenn die mit dem Gemisch getränkte Gespinnstfaser gedämpft wird. Für Baumwolldruck eignet sich besonders Chromacetat, zur Färberei von Wolle Chromalaun oder Kaliumchromat in Verbindung mit Weinstein, Oxalsäure, Schwefelsäure u. s. w. Nach diesem Verfahren lässt sich das Naphtazarin auch zur Erzeugung von Mischfarben mit anderen lackbildenden Farbstoffen, besonders der Alizaringruppen, verwenden.

Wenn die Nitrosoderivate der secundären aromatischen Amine mit kalter alkoholischer Salzsäure behandelt werden, so tritt nach D. P. 40379 von Kalle & Co. in Bibrich eine moleculare Wanderung der Nitrosogruppe von dem Stickstoff des Amins in den Benzolkern ein. Man

versetzt z. B. Methylphenylnitrosamin in der Kälte mit der zweifachen Menge starker alkoholischer Salzsäure. Die Mischung färbt sich fast momentan dunkelorange, und nach einiger Zeit gesteht sie zu einem Krystallbrei von salzsaurem p-Nitrosomonomethylanilin. Derselbe Körper entsteht auch, wenn eine Lösung von Monomethylanilin in etwa der zweifachen Menge alkoholischer Salzsäure unter guter Kühlung mit salpetriger Säure behandelt wird. Diese Nitrosoderivate sollen zur Darstellung von Indaminen, Indophenolen, Indulinen, Gallocyaninen, Safraninen, Methylenblaus, und Meldola'schen Farbstoffen benutzt werden.

Der Erf. beansprucht die Verwendung der Monoalkylderivate des Anilins, Toluidins, Xylidins, Cumidins und des α- und β-Naphtylamins, das Diphenylamin, Ditolylamin und Phenyltolylamin, das α-α-, β-β und α-β-Dinaphtylamin, das Phenyl- und Tolyl-α- und β-Naphtylamin, die Tetrahydrochinoline und die hydrirten Methyl- und Dimethylchinoline.

O. N. Witt in Charlottenburg hat ein Verfahren zur Darstellung von Naphtalinrot und analogen roten Farbstoffen im D. P. 40868 angegeben. Das Naphtalinrot, welches nach A. W. Hofmann (Ber. **2**, 413) durch Erhitzen von α-Amidoazonaphtalin mit salzsaurem Naphtalin entsteht, ist das Safranin der Naphtalinreihe. Es lässt sich, ebenso wie die analogen Safranine, welche an Stelle eines oder zweier der drei Naphtalinreste des Naphtalinrots ein oder zwei Benzolreste enthalten, darstellen durch gemeinsame Oxydation von 1 Mol. Paranaphtylendiamin ($\alpha^1\alpha^2$-Modification von Perkin, Ann. **137**, 359) und 2 Moleculen eines aromatischen Monamins. Die gewöhnlichen Oxydationsmittel wirken indess zu heftig, man muss organische, Wasserstoff entziehende Substanzen anwenden. Als solche kommen in Betracht die Azo-, Amidoazo- und Oxyazokörper, ferner Nitrosokörper und die verwandten Chinonimide, Chlorimide, sowie die Chinone. Folgende Beispiele werden von W. angegeben:

1. Beispiel. 23·1 kg salzsaures Naphtylendiamin, 28·6 kg α-Naphtylamin, 59·4 kg Amidoazonaphtalin werden zusammengeschmolzen und so lange auf etwa 130—140° erhitzt, bis die anfangs blauviolete Farbe des Gemisches rein rot geworden ist und an Intensität nicht mehr zunimmt. Die Operation ist dann beendet. Die Schmelze liefert, in der üblichen Weise aufgearbeitet, reichliche Ausbeuten von Naphtalinrot.

2. Beispiel. 23·1 kg salzsaures Naphtylendiamin, 40 kg Anilin, 39·4 kg Amidoazobenzol werden zunächst auf 65—70°, dann auf 160—170° erhitzt und während einer halben Stunde auf dieser Temperatur erhalten. Das Resultat ist eine dünnflüssige Schmelze, aus der nach Zusatz von Natronlauge das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgeblasen wird. Im Destillationsgefäss verbleibt eine tiefrote wässrige Lösung eines neuen roten Farbstoffes, welcher in bekannter Weise niedergeschlagen und gereinigt werden kann.

3. Beispiel. 23·1 kg salzsaures Naphtylendiamin und 39·4 kg Amidoazobenzol werden in 50 kg Phenol gelöst, diese Lösung wird während einer

halben Stunde im Sieden erhalten. Nach dem Abtreiben des Phenols durch Wasserdampf wird eine rote Lösung erhalten, aus der geringe Verunreinigungen mittelst Kalkmilch ausgefällt werden. Die weitere Bearbeitung der erhaltenen Farbstofflösung, sowie das Endresultat derselben entspricht dem Beispiel 2. Das als Lösungsmittel benutzte Phenol kann durch andere Lösungsmittel wie z. B. Eisessig u. dergl., ersetzt werden.

Die Natur der von Dahl & Co. im D. P. 36 899 beschriebenen Indulinfarbstoffe[1]) hängt nicht von der verwendeten Diazoverbindung, sondern von der mit dieser combinirten Base ab, so dass z. B. Phenylamidoazobenzolsulfosäure denselben Farbstoff liefert wie Phenylamidoazotoluolsulfosäure. Die Darstellung der Farbstoffe ist dieselbe wie in D. P. 36899, und ebenso wie die früher beschriebenen lassen sich auch die neuen Farbstoffe durch Oxydation auf der Faser echter und dunkler machen. Anstatt der Amidoazoverbindungen werden also auch Monomethyl- und Monoäthylamidoazobenzol und -Toluol, Methyl- bezw. Aethylphenylamidoazobenzol oder -Toluol, sowie diejenigen Sulfosäuren der früher und jetzt genannten Amidoazoverbindungen, welche die Sulfogruppe in dem die Azogruppe liefernden Teil enthalten, also z. B. die gewöhnliche Amidoazobenzolmonosulfosäure, Phenylamidoazobenzolmonosulfosäure (Metanilgelb) u. dergl. verwendet. Bei Verwendung von Sulfosäuren schmilzt man am besten die freie Säure, nicht deren Salze mit den Diaminen zusammen. Die Farbstoffe färben tannirte Baumwolle blau bis rotblau. Die erhaltenen Färbungen werden durch Oxydationsmittel echter und dunkler gemacht. (D. P. 39763 von Dahl & Co. in Barmen).

Wenn man bei der Indulindarstellung aus Anilin und Azophenin das Anilin durch p-Phenylendiamin ersetzt, so entstehen nach D. P. 43088 von Dahl & Co. Farbbasen, deren salzsaure Salze in Wasser leicht löslich sind und mit Tannin gebeizte Baumwolle sehr ächt blau färben. Man kann die Einwirkung des p-Phenylendiamins bei 130—140° oder bei 180° vor sich gehen lassen und erhält im ersteren Falle rötlich und in letzterem grünlich-blau färbende Farbstoffe. Mit m-Phenylendiamin bekommt man weniger gute Resultate. Es werden z. B. 60 kg p-Phenylendiamin, 40 kg Azophenin und 8 kg Benzoësäure oder anstatt dieser 20 kg salzsaures p-Phenylendiamin ca. $^3/_4$ Stunden lang auf 180° erhitzt; alsdann wird die ganze dünnflüssige Schmelze abgelassen, mit 80 kg Salzsäure gelöst und die Lösung filtrirt. Durch Zusatz von Kochsalz fällt der Farbstoff aus, der in üblicher Weise gewonnen wird, während man durch Eindampfen des Filtrates das überschüssige p-Phenylendiamin wieder erhält. Bei Anwendung von Azoparatolin entsteht ein blauer Farbstoff von etwas röterer Nüance.

H. J. Walder in Unterstrass bei Zürich stellt einen Farbstoff aus Anthrachinondisulfosäure folgendermaassen her. Man erhitzt 1 Gewichtsteil Antrachinon mit 4 bis 5 Gewichtsteilen englischer Schwefelsäure

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 493.

von 66° B. solange auf 260° C., bis die Masse mit brauner Farbe in Wasser sich klar löst. Dann verdünnt man mit Wasser auf das vier- bis fünffache Volumen und filtrirt vom nicht angegriffenen Anthrachinon ab. Zu dem Filtrat setzt man unter Umrühren festes Kalium- oder Natriumnitrit hinzu, und zwar auf 1 Molecül Anthrachinon 2 Molecüle Nitrit, wobei man darauf achtet, dass die Temperatur der Flüssigkeit 25° C. nicht übersteigt. Wenn alles Nitrit zugesetzt ist und die Entwickelung der roten Dämpfe aufgehört hat, so setzt man Kochsalz im kleinen Ueberschuss hinzu. Allmälig scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag aus. Ist genügend Kochsalz zugesetzt, so giebt die Flüssigkeit beim Filtriren ein weingelbes Filtrat. Dann wird der Niederschlag abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat anfängt, dunkler zu werden. Man trägt nun 1 Gewichtsteil der getrockneten und pulverisirten Masse nach und nach in 2 Gewichtsteile dünnflüssig geschmolzenes Kalium- oder Natriumhydrat ein, Eine Probe der Schmelze soll, in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, beim Filtriren ein schwach gelb gefärbtes klares Filtrat geben; ist dasselbe braun gefärbt, so muss, wenn genügend Alkalihydrat angewendet wurde, noch weiter erhitzt werden. Die wässrige Lösung der Schmelze wird filtrirt und aus dem Filtrat wird mit Salzsäure der Farbstoff gefällt. Durch Lösen in verdünnter Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure erhält man ihn rein. Das gereinigte Product wird in nassem Zustande, als Teig, aufbewahrt. Der Farbstoff löst sich in Alkalien mit dunkelbrauner Farbe und färbt mit Alaun gebeizte Baumwolle rotbraun. (D. P. 40388).

Die Sulfosäuren der aromatischen Hydrazine lassen sich nach dem D. P. 40746 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation mit Isatin oder Methylisatin durch Erwärmenn der wässerigen Lösungen gleicher Molecule zu Farbstoffen condensiren, welche Wolle im sauren Bade gelb färben. Beansprucht wird die Condensation von Isatin oder Methylisatin (D. P. 25136) mit den Hydrazinen aus Sulfanilsäure, m-Amidobenzolsulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure, α-Naphtylaminsulfosäure, β-Napthylaminsulfosäure (D. P. 22547), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure und Benzidindisulfosäure.

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld haben ein Verfahren zur Herstellung von alkylirtem Indamin, Indophenol, Neublau oder Naphtolblau im D. P. 41512 angegeben. Die Indophenole werden in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Chlor- oder Brommethyl und wässerigem Natron im Druckkessel auf 100 bis 110° erhitzt. Es bilden sich die alkylirten Farbstoffe, welche tannirte Baumwolle bedeutend grüner färben, als die ursprünglichen Farbstoffe. Das von Meldola (Ber. **12**, 2066) beschriebene Condensationsproduct von Nitrosodimethylanilin und β Naphtol liefert bei der Alkylisirung einen grün-blauen Farbstoff, der als Indigoersatz dienen kann. Das einen schwarzen Niederschlag bildende Reactionsproduct wird abfiltrirt, in saurem Wasser gelöst und in das Chlorzinkdoppelsalz übergeführt.

H. Wende (Ber. 1887, 867) hat Trimethylanthragallol durch allmäliges Erhitzen von 3 Tln. Durylsäure, 2 Tln. Gallussäure und 30 Tln. conc. Schwefelsäure auf 70 bis 120° dargestellt.

Ziegler und Locher nennen Tartrazine eine neue Classe von Farbstoffen, welche die chromogene Gruppe $(C \cdot N \cdot NHR)^2$ enthalten. Hydrazinfarbstoffe nennt Ziegler Farbstoffe, welche aus den Amidoderivaten des Triphenylmethans durch Hydrazinbildung entstehen. Diazotirt man z. B. 5 g Rosanilin in 30 cbcm conc. Salzsäure und 70 cbcm Wasser unter guter Kühlung mit 3,5 g Natriumnitrit in 10 cbcm Wasser und trägt dann die gelbbraune Lösung der Diazoverbindung in die ebenfalls gut gekühlte Lösung von 12 g Zinn in 30 cbcm Salzsäure, so schlägt die Farbe wieder in Rot um, und es scheidet sich das Hydrazinsalz in grün schimmernden Krystallen aus. Dasselbe ist in reinem Wasser leicht löslich, in conc. Salzsäure fast unlöslich. Die Färbung dieses Roshydrazins ist etwas blauer als diejenige des Furchsins. Es färbt tannirte Baumwolle intensiv braunrot. Condensationsproducte mit Ketonen und Aldehyden bilden sich leicht durch Erwärmen der betreffenden Lösungen. So erhält man mit Ameisensäure einen roten, aus Aceton, Aldehyd, Brenztraubensäure, Benzophenon rot- bis blauviolete, aus Benzaldehyd und Acetessigäther schön blaue Farbstoffe. Traubenzucker erzeugt einen solchen von graublauem Ton. Diese Farbstoffe sind in Alkohol leicht, in Wasser aber schwer oder unlöslich. Benzaldehydsulfosäure liefert ein wasserlösliches Blau. Diese Condensationsproducte lassen sich auch bequem auf der Faser selbst erzeugen, indem man die im Roshydrazinbad gefärbte Baumwolle in einem Bad des Aldehyds digerirt oder umgekehrt mit diesen zuerst beizt und nachher im Bade des Hydrazinfarbstoffes ausfärbt. Durch Hydrazinirung von Säurefuchsin gelangt man in gleicher Weise zu den äusserst löslichen Sulfoabkömmlingen des Roshydrazins, dessen Condensationsproducte wasserlösliche Farbstoffe bilden. (Ber. 1887, 835 und 1557).

Brunner (Pharm. Centrh. 1887, 389) hat die Löslichkeit einiger Anilinfarbstoffe folgendermaassen festgestellt:

	Wasserlöslich	Spirituslöslich
Aethylorange	0·02 Proc.	fast unlöslich
Aurin	fast unlöslich	40 Proc.
Bismarckbraun	3	0·35
Corallin	2	0·5
Dahliablau	4	1
Eosin	2	1
Fuchsin	0·3	10
Gentianaviolet	1·5	3
Luteolin	0·25	0·6
Magentarot	0·2	2·5
Malachitgrün	4	5
Manchestergelb	2	0·15
Methylenblau	3	1·5
Methylgrün	7	0·25
Methylviolet	2	1·5

	Wasserlöslich	Spirituslöslich
Safranin	0·6	0·4
Tropaeolin 00	0·05	0·1
Vesuvin	2	0·2

Weingärtner hat (Bull. soc. ind. Mulh. 1887) eine Methode zur Untersuchung der künstlichen organischen Farbstoffe angegeben, welche wesentlich auf dem Verhalten derselben gegen eine Lösung von 25 g Tannin und 25 g Natriumacetat in 250 g Wasser beruht.

G. Schultz u. P. Julius haben in der Chem. Ind. eine tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe veröffentlicht, welche auch als Separatausgabe erschienen ist. Dieselbe enthält Angaben über den Handelsnamen, die wissenschaftliche Bezeichnung, die empirische und Constitutionsformel, die Darstellungsweise, das Jahr der Entdeckung, den Entdecker, endlich über das Verhalten gegen Reagentien, die Anwendung und die Nüance der Farbstoffe.

St. v. Kostanecki hat das von Jacobsen u. Julius dargestellte Styrogallol (s. S. 483, sowie Ber. **20,** 2588) als Dioxyanthracumarin oder Anthradaphnetin $C^{16}H^6O^3(OH)^2$ erkannt. Das Anthracumarin entsteht durch Condensation von m-Oxybenzoësäure und Zimmtsäure. Letztere Säure und symmetrische Dioxybenzoësäure liefern ein m-Oxyanthracumarin oder Anthraumbelliferon. (Ber. **20,** 3137).

Bennert in Blayden-on-Tyne stellt nach dem Engl. P. 13466, 13473 u. 10046 v. J. 1887 Farbstoffe her, die er Thiamine nennt, durch die Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf aromatische Amine. Schwefligsaures Anilin z. B. wird im Autoclaven 10 Stunden lang auf 250° erhitzt. Durch Auskochen mit verdünnter Säure wird die Schmelze gereinigt. Sodann wird das Product in starker kalter Schwefelsäure gelöst und die Lösung in Wasser gegossen, worauf das Thiamin sich ausscheidet und filtrirt werden kann. Oder Anilinsulfit wird mit einem Mol. Anilin vermischt und dann wie vorhin behandelt. Auch noch mehr Anilin soll zugesetzt werden, worauf der Ueberschuss des letztern nach vollzogener Reaction abgeblasen werden muss. Durch Zusatz von Nitrobenzol, Azo-, Azoxy- oder Hydrabenzol soll die Ausbeute an reinem Product vermehrt, die Bildung von Nebenproducten verringert werden. Die Sulfosäuren dieser Thiamine bilden blaue, die Nitroproducte (Thiaminine genannt) braune Farbstoffe.

Statistik.

Production an Farbenerden im Deutschen Reich.	als Hauptproduct (in Werken)	als Nebenproduct (in Werken)	Menge in Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
Im Jahre 1886	1	4	660·395	96 938
Im Jahre 1885	1	3	518·234	81 472

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

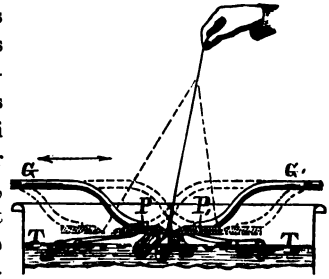
Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Teer aller Art	322 478	90 152	307 190	91 649
„ Asphalt, Asphaltplatten, Röhren aus Asphalt und Kies	187 600	119 481	194 934	124 416
„ Anilin und anderen Uebergangsproducten zu den Teerfarben, anderw. nicht genannt	3 261	21 363	2 755	16 826
„ Anilin- und anderen Teerfarbstoffen, anderw. nicht genannt	5 998	65 420	5 039	57 004
„ Bleiweiss und Zinkweiss	31 385	175 992	25 540	150 639
„ Farbholz (Blauholz, Gelbholz, Rotholz)	594 558	90 600	572 450	93 854
„ Indigo	15 323	4 897	14 919	4 948
„ Farbholzextracten	56 293	13 609	52 132	11 867

XXXIX. Gespinnstfasern, Bleichen, Färben, Drucken.

1. Gespinnstfasern und Cellulose.

Eine von E. W. Serrel in Chabeuil angegebene Maschine zum Putzen von Seidencocons besteht aus zwei durch einen engen Schlitz getrennten Platten PP^1, welche durch ein von einer Kurbel bewegtes in Führungen gleitendes Gestänge GG^1 über der Oberfläche eines mit kochendem Wasser angefüllten, an beiden Enden kreisförmig erweiterten Troges T hin und her bewegt werden und dabei die Cocons, welche die Arbeiterin an der durch den Schlitz gezogenen Flockseide hält, hin und her schütteln. Die Arbeiterin zieht die sich hierdurch ablösende Flockseide fortwährend an sich heran und führt zugleich die Cocons von dem einen Ende des Troges zum anderen, um sie hier an ihren Fadenenden zu befestigen. (D. P. 43313).

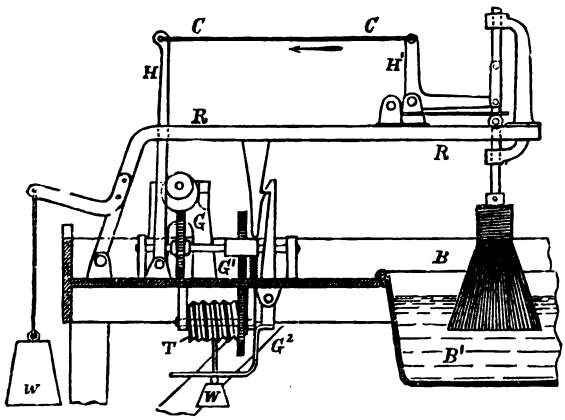
Fig. 251.



Derselbe Erfinder hat folgenden Apparat zum Schlagen von Seidencocons construirt. Die Hauptteile desselben sind ein auf- und niederkippbarer Rahmen R, eine an demselben auf senkrechter Achse befestigte drehbare Bürste B und ein System von Hebeln HH^1 und Getrieben GG^1G^2, welche die Bürste in Bewegung setzen. Die Bürste bewegt sich in dem Heisswasserbehälter B^1 mit den Seidencocons, deren Fadenenden man finden will, auf und nieder, kommt aber nach einer bestimmten Zeit selbstthätig ausser Betrieb, sobald durch Kippen des Rahmens mittelst der Gewichte W

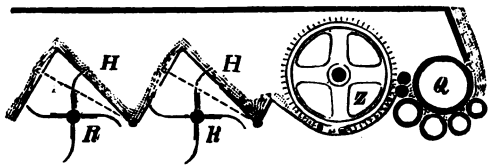
die Schnur *CC*, welche die beiden Hebel *HH*¹ verbindet, schlaff geworden und die aufwindende Wirkung der Trommel *T* gehemmt ist. (D. P. 40742).

Fig. 252.



Bei der von Rudolph & Kühne in Berlin construirten Reinigungsmaschine für carbonisirte Wolle passirt die Wolle eine Reihe dachförmiger Horden *H*, durch deren Stäbe die gebogenen Arme von Rührwellen *R* hindurchgreifen, um die Wolle emporzuheben und zur nächsten Horde weiter zu befördern. Die Horden sind um Scharniere drehbar und vertical verstellbar, wodurch man die Schnelligkeit der Bewegung der Wolle reguliren kann. Vor dem Eintreten in die beschriebene Vorrichtung passirt die Wolle, welche unmittelbar aus dem Carbonisirraume, noch vollständig heiss und trocken, zugeführt wird, Quetschwalzen *Q* und einen Zupftambour *Z*. (D. P. 42510.)

Fig. 253.



Wold. Dogny in Berlin will die natürliche Flachsröste durch eine Behandlung mit heissem Wasser und Dampf ersetzen. Der Flachs soll zunächst mittelst heissen Wassers in einem geschlossenen Behälter bei einer Temperatur von 150° C. unter Anwendung der Luftleere etwa 20 Minuten oder längere Zeit, bis etwa 40 Minuten, falls der Flachs unreif ist, behufs Einleitung der Umwandlung der Pectose in Pectin, jedoch ohne Auslaugung des letzteren, vorbehandelt werden und wird darauf etwa 30 Minuten lang bei einer Temperatur von etwa 150° der Einwirkung von trockenem gespannten Dampf ausgesetzt, wodurch sämtliche Pectose in unlösliche Pectinsäure umgewandelt wird, ohne dass die löslichen Zwischenproducte der Umwandlung: Pectin, Parapectin, Metapectin, Pectosinsäure, ausgelaugt würden, und ohne dass wegen der bestimmten Zeitdauer des Dämpfens die Pectinsäure weiter in die sehr leicht lösliche Parapectinsäure und Metapectinsäure umgewandelt würde. Den Zweck des Röstens kann man nämlich theoretisch dahin auffassen, die Pectose der Flachsfaser unter möglichst geringem Gewichts-

verlust in Pectinsäure überzuführen, welche dem Flachs seine Festigkeit und das glänzende seidenartige Aussehen erteilt, nach welchem der Spinner den Wert des Flachses beurteilt. Durch heisses Wasser allein verliert der Flachs seinen Glanz und wird bis zu 35 Proc. ausgelaugt, durch Dampf allein wird er in Folge der Gegenwart organischer Säuren stark gebräunt und dadurch unbrauchbar. Der Apparat besteht aus einer Batterie von im Kreise aufgestellten Gefässen mit Rohrleitungen, ähnlich einer Diffusionsbatterie für Zuckerrüben, in welchem der Flachs systematisch mit heissem Wasser und Dampf behandelt und darauf mittelst heisser Luft getrocknet wird. Die Beschickung erfolgt mittelst eines im Centrum der Batterie um eine verticale Achse sich drehenden Kranes, welcher ein bequemes Einhängen des Flachses an Gestellen gestattet. (D. P. 42213).

Carbonisiren der Wolle. Um eine möglichst innige Berührung und vollkommene Verteilung der Carbonisirsäure, sowie die Trocknung des zu carbonisirenden Materials zu bewirken, wird (D. P. 35638 von Kühne und Iwand in Berlin und Görlitz) das letztere nach dem Tränken mit Säure der Einwirkung directen Dampfes ausgesetzt. Hierdurch soll das sonst übliche Ausschleudern ersetzt werden.

Fitton in Dewsbury beschreibt im Engl. P. 12506/1887 einen Apparat zum Carbonisiren von Wolle mittelst heissen Chlorwasserstoffs.

Thadd. Zebrowsky in Moskau will die Wolle nicht in alkalischen Laugenbädern, sondern in verdünnter Schwefelsäure, dann in reinem Wasser waschen. Die Wolle wird dann getrocknet und gepresst. Dann wird in einem besonderen Apparat unter Anwendung der Luftleere die Wolle mittelst Benzin entfettet. Nach Angabe des Erf. soll die Wolle wegen ihrer elektrischen Ladung bei Berührung mit Benzin Entflammung verursachen, indem zwischen den Fasern der Wolle elektrische Funken überspringen. Zur Ableitung der Elektricität genügt ein einziger metallener Leiter nicht, der Boden des zur Aufnahme der Wolle bestimmten Behälters muss aus verschiedenartigen Metallen, wie z. B. aus Kupfer und Zink, angefertigt sein. Zum gleichzeitigen Entfetten und Bleichen der Wolle verwendet der Erf. ausser dem Benzin noch Thionylchlorür ($SO Cl^2$), welches beim Vorhandensein der etwa 9 Proc. Feuchtigkeit in der lufttrockenen Wolle schweflige und Salzsäure bildet. (D. P. 40088.)

Tremsal in Loth, Belgien. Verfahren und Vorrichtungen zum Entfetten von Wolle. (D. P. 40164.)

Seb. Wolf in Wangen, Allgäu, stellt lange verspinnbare Cellulosefasern aus Holz her. Man kocht nach D. P. 39620 Fichtenholzspäne von etwa 20 bis 30 cm Länge durch 40- bis 50stündiges Erhitzen mit einer Lösung von doppelschwefligsaurem Kalk von 6° B. auf 120° so vollständig weich, dass die Späne, eventuell durch Schütteln in Wasser, in die kleinsten Fasern aufgelöst werden können, wäscht sie mehrmals aus, trocknet sie in Trockenräumen mittelst warmer Luft bei 50 bis 60°, zerschlägt sie auf einem Batteur, wie er in den Baumwollspinnereien angewendet wird, zu

groben Fasern, was mit den noch nassen Holzspänen nicht gelingen würde, und zerreist sie in einer Karde zu den feinsten Fasern. Diese Fasern sollen sich nach der Angabe des Erfinders ebenso wie Baumwolle oder Hanf verspinnen lassen. Kocht man die Holzspäne nur während der Hälfte der angegebenen Zeit, etwa 20 bis 30 Stunden, so lassen sie sich schon nass in teilweise noch aus Holzsubstanz bestehende Fäden, sog. Celluloseholzfäden, zerreissen. Diese sollen eine grosse Biegsamkeit und Festigkeit besitzen und sich zur Herstellung von Seilen und Tauen eignen.

Behrisch und Reichel in Löbau, Holzwollemaschine. (D. P. 42078).

Zur Herstellung formbarer Masse aus Cellulose behandelt Wilh. Grüne in Berlin dieselbe oder Holzschliff mit einer warmen ammoniakalischen Lösung von Schellack, trocknet und setzt die Masse dem Einfluss von heissem gespannten Wasserdampf, dem Ammoniakgas beigemischt ist, aus. Dieses bringt das an der Cellulose befindliche Harz in Lösung, lockert die Cellulose auf und bewirkt ein inniges Durchdringen beider Stoffe. Das Product wird nach dem Trocknen zerkleinert und durch Druck zwischen erwärmten Rollen, Walzen oder Formen in beliebige Gestalt gebracht. (D. P. 38936).

R. Noll in Minden. Maschine zur Nachahmung der Textur edler Hölzer. (D. P. 41710).

C. Alfr. René in Stettin hat mit einem neuen Präparirverfahren für Holz, welches zur Herstellung musikalischer Instrumente dient, grosse Erfolge erzielt. Nach gef. Mitteilung kommt das für die Zwecke des Pianoforte- oder Geigenbaus zerschnittene Resonanzbodenholz in einen liegenden eisernen mit Feuerung versehenen Kessel, welcher innen mit Chamotte ausgekleidet und derartig mit Winkeleisen versehen ist, dass die Platten, ohne sich zu berühren, darin aufgeschichtet werden können. Man verschliesst den Kessel, giebt mässiges Feuer und erhält etwa 12 Stunden eine ziemlich hohe Temperatur. Dann wird das Sicherheitsventil geöffnet, das Holz einige Stunden der Luft ausgesetzt, der Kessel abermals geschlossen, mit Hilfe einer Luftpumpe möglichst luftleer gemacht und mit Sauerstoff gefüllt. Unter mässiger Erwärmung wird nun der Sauerstoff möglichst stark ozonisirt, indem man 12 bis 24 Stunden lang oder, je nach der Beschaffenheit des Holzes auch noch länger, elektrische Funken darin überspringen lässt. Das reichlich gebildete Ozon wirkt auf die Saftbestandteile sehr energisch, aber doch nicht in anderer Weise ein, als das unter gewöhnlichen Verhältnissen in der Luft enthaltene Ozon, und so wird in sehr kurzer Zeit genau dasselbe Resultat erzielt, wie bei der gewöhnlichen Behandlung und Pflege des Holzes in Jahren.

2. Bleichen.

Seinem elektrolytischen Verfahren zum Bleichen der Gespinnstfasern[1]) ellt Eug. Hermite ein solches mittelst Ozon und Wasserstoff in statu nascenti zur Seite. Die Textilstoffe kommen in eine Lösung von schwefel-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 503.

saurem Natron oder Aetznatron u. dgl. Die Lösungen werden unter häufiger Unterbrechung des Stromes elektrolysirt, indem man als positive Elektrode Platin oder Kohle und als negative Elektrode Quecksilber oder ein Amalgam desselben anwendet. Hierbei soll sich am negativen Pole ein Amalgam des freigewordenen Alkalimetalles und am positiven Pole ozonisirter Sauerstoff bilden und ausserdem beim Unterbrechen des Stromes infolge der Zerlegung des Wassers durch das Alkalimetall-Amalgam Wasserstoff frei werden. (D. P. 39390).

Beim Hermite'schen Bleichverfahren werden die zu bleichenden Gewebestoffe in eine Lösung von Chlornatrium oder Chlormagnesium getaucht, aus welcher durch Elektrolyse beständig Chlor entwickelt wird. Die Vorrichtun-

Fig. 254.

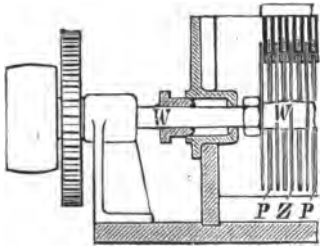
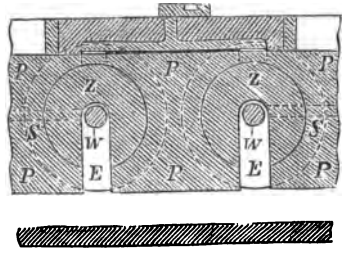


Fig. 255.



gen zur Elektrolyse befinden sich nach dem D. P. 42217 von Hermite, Paterson und Cooper in London am Boden der Bleichkufe, und es wird durch eine Pumpe eine beständige Circulation der Salzlösung unterhalten. Die positiven Elektroden bestehen aus einer grösseren Anzahl hinter einander in die Bleichkufe eingehängter, durch Rahmen berandeter Platinplatten *P* oder platinirter Platten aus Glas, Schiefer, Thon oder dgl. Zwischen diesen drehen sich als negative Elektroden kreisförmige Zinkplatten *Z*, welche an zwei Wellen *W* (Fig. 255) hinter einander aufgereiht sind, über welche die mit je zwei unteren Einschnitten *E* versehenen Platinplatten geschoben werden können. Gegen die rotirenden Zinkplatten legen sich, um ihre Oberfläche fortwährend rein zu halten, scharfkantige federnd drehbare Stäbe. Die Elektricität wird durch eine Dynamomaschine erzeugt. Bei einer Abänderung des Apparates bestehen die positiven Elektroden aus mehreren weiten Rohren, in welchen sich die stangenförmigen negativen Elektroden hin- und herbewegen und dabei mittelst konischer gespaltener Schaber rein gehalten werden. Bei einer anderen Abänderung des Apparates bilden die negativen Elektroden zwei rotirende hohle Walzen und die positiven Elektroden den Ueberzug des sich in der Form den Walzen anpassenden (zweimal trogförmig ausgehöhlten) Bodens der Bleichkufe. Die Schaber legen sich hier gegen die rotirenden Walzen.

Dieselben Erfinder geben im D. P. 42455 folgenden Apparat zur Herstellung der Bleichlösungen an. Auch hier sind Vorrichtungen zur Circulation der Lösung und auch zum Abschaben der Elektrodenplatten vorhanden.

Die aus Stein-, Thon- oder Glasplatten zusammengefügte Elektrolysirkufe ist durch eine verticale Scheidewand ***B*** in zwei Abteilungen geteilt. In eine obere Oeffnung derselben ist das abwechselnd aus Zink- und Platinplatten gebildete Elektrodensystem *C*, in eine untere Oeffnung dagegen eine sehr kurze Transportschnecke ***D*** eingeschaltet, welche die Lösung in lebhaftem Kreislauf durch das Elektroden-Plattenbündel hindurchtreibt. Jede einzelne Zinkplatte wird beiderseits von einem Paar drehbarer flacher Schabemesser

Fig. 256.

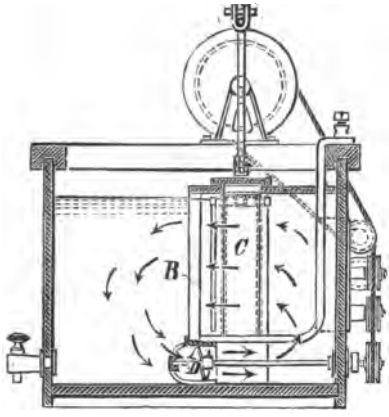


Fig. 257.

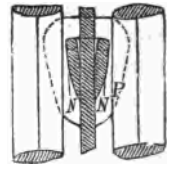
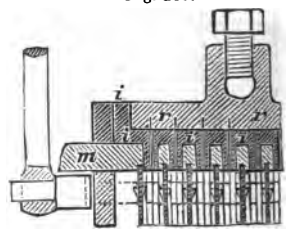


Fig. 258.



N (Fig. 257) bestrichen, welche durch ein übergestreiftes Gummiband *P* an die Platte gepresst, durch die seitlichen Leisten eines Rahmens vereinigt und mittelst gekröpfter Welle auf- und abbewegt werden, wodurch jede Ablagerung auf der Zinkplatte verhütet wird. Die Platinplatten oder -Bleche der positiven Elektrode sind durch Schlitze in dem Plattenhalter ***m*** (Fig. 258) der negativen Elektrode, in welche die Zinkplatten mittelst Nuten eingefügt sind, hindurchgeführt und in einem Metallblocke ***r*** durch Guss vereinigt, während die Zwischenräume zwischen sämtlichen Teilen der Platten und Plattenhalter beider Elektroden mit einer Isolirmasse ***i*** vollständig ausgegossen werden und dadurch Gewähr für vollkommene Isolation bieten. Bei Benutzung des Apparates zum Bleichen von Papiermasse wird er direct neben dem Holländer aufgestellt und durch zwei die Circulation vermittelnde Leitungen mit ihm verbunden.

Die Actiengesellschaft Leykam in Josefsthal bei Wien bleicht **Jute** in der Weise, dass die Jute in irgend welcher Form, im Rohzustand, als Lumpen, als Garn, als Gewebe u. s. w., zuerst mit Kalkmilch gekocht wird, dann mit Chlorgas oder Chlorhydrat behandelt wird, bis dieselbe orangegelb wird. Nach dem Waschen wird die Jute mit einer schwachen Alkalilösung behandelt, wodurch die färbenden Stoffe in wasserlösliche Form übergeführt werden. Nach dem Auswaschen wird die Jute wie gewöhnlich mit Chlorkalk gebleicht (Engl. P. 14644 v. J. 1887).

Zum Absengen von Geweben lassen Banks und Brierley in Balton, Lancaster, die Waare über einen oscillirende Bewegungen ausführenden Platin- oder anderen Draht gehen, welcher durch einen elektrischen Strom zum Glühen gebracht wird. Der Draht ist in zwei Träger eingespannt, von denen der eine beweglich angeordnet ist, so dass er den Contractionen und Expansionen des Drahtes folgen kann. (D. P. 38226).

3. Färben, Drucken und Beizen.

Beim Schwarzfärben von Baumwolle lässt H. Gross in Crimmitschau aus den Farbbädern von Blauholz und Metallsalzen den Eisenvitriol fort und setzt statt dessen Haidekrautabkochung zu, welche die Befestigung des Farbstoffes infolge ihres Gehalts an „Ericolin" bewirken soll. Das vollständige Recept zum Färben lautet: 1/2 kg Haidekrautabkochung, 12 kg Blauholzextract, 1 kg Kupfervitriol, 50 g chromsaures Kali, 50 g Borax, 50 g doppelkohlensaures Natron, 1 kg Quercitron oder Catechu. (D. P. 43054).

Zum Färben von Baumwolle in einer gewöhnlichen Baumwollwaschmaschine, bei welcher die Farbflüssigkeit durch eine Centrifugalpumpe oder einen Stralapparat unten aus dem Farbbottich abgesaugt und oben wieder zugeführt wird, lässt Jagenburg in Rydboholm concentrirte Farbstofflösung ausserhalb des Farbbottichs continuirlich in das Saugrohr oder in das Druckrohr der Pumpe oder des Stralapparates eintreten. Dadurch wird der Farbstoff der Farbflüssigkeit in so verdünntem Zustande continuirlich zugeführt, dass eine gleichmässige Färbung hervorgebracht wird. (D. P. 40602).

Maxwell und Young in Glasgow stellen eine Farbe für Textilfasern durch inniges Vermischen von fein gepulverten Pigmenten, wie Berliner Blau, Ultramarin, Zinnober etc., mit einem nicht verseifbaren Oele, am besten einem schweren Kohlenwasserstoff her. Das Färben der Textilfasern mit dieser Farbe erfolgt durch Bespritzen mit derselben, während die Fasern auf dem Opener oder Wolf bearbeitet werden, wodurch eine gleichmässige Verteilung des Farbstoffes bewirkt wird. (D. P. 42274).

Stewart in Glasgow stellt graue und schwarze Druckfarben durch Glühen von Diatomeenerde, Kieselguhr u. dgl. bei Luftabschluss her (Engl. P. 15363/1886).

Schmückert in Pritzwalk versetzt Indigo-Zinkstaubküpe, welche auf 100 bis 250 g Indigo 1/2 bis 1 kg Zinkstaub enthalten kann, mit 1 bis 3 kg ammoniakhaltigen Peru-Guano und erwärmt auf etwa 65° C. Das aus letzterem sich entwickelnde Ammoniak löst den Indigo und liefert eine Flotte, welche Wolle gut färbt. (D. P. 42002).

Changeant-Plüsch und Sammt erhält Beusch in Süchteln, Rheinprov., dadurch, dass die für den Flor bestimmten Seidenfäden mit einer aus Grün, Violet und Fuchsin gemischten Farbe gefärbt werden, wodurch sie die Eigenschaft erlangen, dass sie zerschnitten bereits Changeant zeigen. Ferner erhalten die für das Grundgewebe bestimmten Fäden eine derjenigen entsprechenden Farbe, welche die Florfäden im Schnitt zeigen. Der Flor des fertigen Gewebes wird durch erhaben gemusterte und nach verschiedenen

Richtungen rotirende Walzen stellenweise nach vorn und stellenweise nach hinten ein wenig umgelegt. (D. P. 41155).

Statt des sehr unbeständigen, die üblichen Transportgefässe angreifenden Fluorantimons, welches als Ersatz des Brechweinsteins versucht worden ist, empfehlen Rud. Koepp & Co. in Oestrich die Alkalidoppelsalze des Fluorantimons, nämlich die Verbindungen desselben mit 1, 2 oder 3 Molecülen Fluorkalium, Fluornatrium oder Fluorammonium, welche in festem Zustande wie üblich verpackt werden können, sich wie das Fluorantimon und der Brechweinstein in Wasser ohne Zersetzung lösen, aber zu einem bedeutend niedrigeren Preise herzustellen sind. (D. P. 41829.) Die Firma de Haën in Hannover bringt zu gleichem Zweck Doppelsalze des Fluorantimons mit Alkalichloriden u. -sulfaten in den Handel.

J. Hadry in Feuerbach bei Stuttgart benutzt mehrbasische rhodanwasserstoffsaure Aluminiumsalze als Beizen. Zur Darstellung derselben löst man die berechnete Menge Thonerdehydrat in neutralem Rhodanaluminium bei langsam steigender Temperatur auf. Die vierfach basische Verbindung $Al^5(CNS)^3(OH)^{12}$ soll sich ohne jegliche Zersetzung zur Trockne eindampfen und unverändert wieder in Wasser auflösen lassen. Diese mehrfach (3- bis 8fach) basischen Aluminiumrhodanide sollen ebenso wie die bekannten weniger basischen Salze als Beizen in der Färberei und Zeugdruckerei verwendet werden. (D. P. 42682).

César Corron in St. Etienne hat eine Maschine zum Färben, Bleichen u. s. w. von Garn in Strähnen angegeben (D. P. 42302). Das Versetzen und Umziehen der Strähne erfolgt selbstthätig dadurch, dass die die Strähne tragenden und auf den Rand des die Flüssigkeit enthaltenden Bottichs unbeweglich liegenden Stöcke nach einander von rotirenden Armen oder Scheibenrädern eines auf dem Bottich sich hin- und herbewegenden Wagens auf der einen Seite des ersteren selbstthätig erfasst, gehoben und auf der entgegengesetzten Seite desselben wieder abgelegt werden, wobei die Stöcke behufs Umziehens der Strähne zugleich eine Drehbewegung um ihre eigene Achse ausführen.

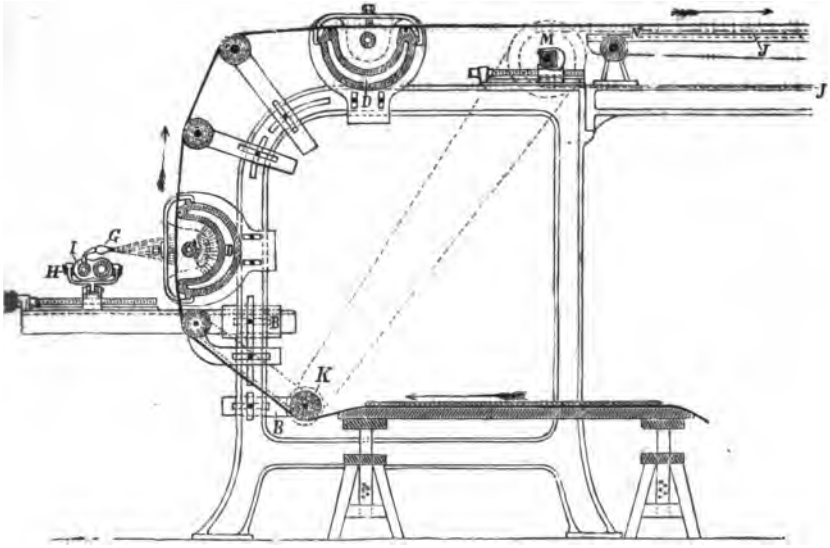
Haubold in Chemnitz ordnet bei den Kesseln zum Kochen, Waschen, Imprägniren etc. von Textilstoffen den Deckel und Boden feststehend an, während der cylindrische Teil, der eigentliche Fassungsraum, transportabel und auswechselbar ist. (D. P. 42933).

Danzer, Simian und Graf de Marchéu in Paris haben folgenden Färbeapparat angegeben; Fig. 259. (D. P. 39600). Das Auftragen der Farbflüssigkeit erfolgt mittelst Zerstäubens unter gleichzeitiger Einwirkung von Dampf zum Fixiren der Farbe auf dem Gewebe. Die Maschine besteht aus dem Stoffträger-Spannmechanismus *KMNJ*, der heizbaren Fixationscuvette *D*, sowie dem verstellbaren Zerstäuberapparat *GHI*.

Bei dem Apparat zum Galliren, Waschen, Trocknen, Färben u. s. w. wollener Kammzugbobinen von der Société Harmel Frères in Val-des-Bois, sind mehrere mit gelochten Böden versehene, die Kammzugbobinen tragende

Cylinder an einem oder mehreren rotirenden Armen, die sich in einem mit der entsprechenden Flüssigkeit gefüllten Trog drehen, aufgehängt. Die Auf-

Fig. 259.



hängung der Cylinder an den rotirenden Armen kann hierbei entweder eine feste, oder eine drehbare sein, so dass dieselben während der Drehung der Arme beständig vertical hängen. Die Badflüssigkeit wird durch das Durchführen der Cylinder durch dieselbe beständig in Bewegung erhalten, so dass eine homogene Beschaffenheit derselben gewahrt wird. (D. P. 40047).

Dittmar u. Zehmisch in Brünn. Apparat zum Färben, Waschen und Bleichen von Gasen in Strähnen (D. P. 40174).

Lorimer in Philadelphia. Trockenmaschine für Wolle, Baumwolle und ähnliche Rohstoffe (D. P. 39936).

Berlin - Anhaltische Maschinenbau - Actien - Gesellschaft in Dessau. Rahm- und Trockenmaschine für gewebte Stoffe. (D. P. 38518).

Behufs Herstellung von Mustern auf ungeschnittenem Sammt oder Plüsch durch teilweises Aufschneiden der Noppen, werden nach D. P. 41128 von Chwalla's Söhne in Wien diejenigen Noppen, welche nicht aufgeschnitten werden sollen, mittelst gravirter Walzen niedergedrückt und gleichzeitig verklebt. Es wird zu diesem Zweck ein pulverisirtes Klebemittel auf die Noppenseite des Gewebes oder auf ein Mitlauftuch aufgebracht, und die durch die gravirte Walze niedergepressten Stellen des Gewebes werden durch die Gegenpartie angefeuchtet, oder es wird ein sich an die Noppenseite anlegendes Wachspapier oder ein Stoff, auf welchem ein passendes Klebemittel aufgetragen ist, zwischen der gravirten Walze und ihrer Gegenpartie hindurchgeleitet. (Vgl. auch Chwalla's D. P. 39038 u. 40764).

XL. Papier.

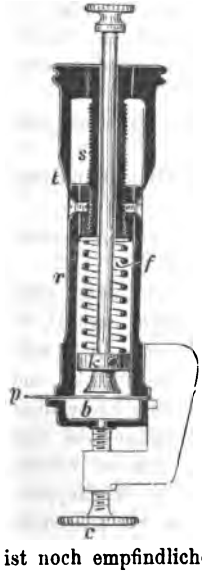
Rohstoffe; Allgemeines. Mallary in London will nach dem Engl. P. 6861/1887 Espartogras mit einer Lösung kochen, welche durch Erhitzen von Aetznatronlauge, Senföl, Petroleum und Borsäure erhalten wird. Im Engl. P. 8862 giebt der Erfinder einen Apparat zur Herstellung von Papierstoff aus Esparto an.

A. Wright in Glasgow beschreibt im Engl. P. 12903/1887 die Herstellung von Papierstoff aus Stalldünger u. dgl. durch Kochen mit Natronlauge; das Patent bietet nichts Neues.

Bei der Herstellung von Cellulose aus Holz durch Kochen mit einer Lösung von Aetznatron, Schwefelnatrium und Natriumsulfat wird die nach dem Kochen erhaltene braune Lauge nach Zusatz von Natriumsulfat verdampft und calcinirt. Durch die reducirende Wirkung der organischen Stoffe wird das Sulfat reducirt, und die calcinirte Masse besteht wesentlich aus Schwefelnatrium und Natriumcarbonat. Um die Menge an dem besonders stark auf das Holz einwirkenden Sulfid zu vergrössern, setzt Wolff in Stahlhammer der Lauge nicht neutrales, sondern saures Natriumsulfat zu (Engl. P. 13004/1887). Wenn das saure Sulfat des Handels zu viel freie Säure enthält, so soll etwas Kalkschlamm von der Kaustificirung der Rohlauge zugesetzt werden.

Prüfung. Bei dem Festigkeitsprüfer für Papier von C. Rehse in Berlin wird das Papier *p* zwischen dem Cylinder *r* und der Kappe *b* mittelst der Schraube *c* festgeklemmt; hierauf wird durch die Schraube *s* die Feder *f* gespannt, welche den Kolben *k* gegen das Papier drückt. Zur Ermittelung des ausgeübten Druckes sind am Cylinder *r* und an *t* Scalen angebracht, welche die Bewegung von *s* zu messen gestatten. Der Cylinder hat einen Ausschnitt, der den Kolben sichtbar macht; neben dem Ausschnitt befindet sich eine Scala, an welcher, um die Dehnung zu ermitteln, die Stellung des Kolbens vor und nach einer solchen abgelesen werden soll. (D. P. 37577.)

Fig. 260.



Die quantitative Bestimmung des Holzschliffs im Papier führt Wurster mittelst eines Reagenspapieres aus, das mit einer Lösung von Dimethylparaphenylendiamin getränkt ist. Das Papier, welches von Th. Schuchard in Görlitz hergestellt und in den Handel gebracht wird, ist an trockener Luft beständig. Man bringt das angefeuchtete Reagenspapier zwischen das zu untersuchende Papier. Es entsteht nach kurzer Zeit eine rote Färbung, die mit einer beigegebenen Farbenscala zu vergleichen ist. Tetramethylphenylendiamin ist noch empfindlicher; es wird blauviolet gefärbt. (Ber. 1886, 3217; 1887, 808; Pap. Z. 1887, 599, 666, 748.)

In einer Brochüre: „Die qualitative und quantitative Bestimmung des Holzschliffes in Papier (Berlin 1887) beschreibt A. Müller Methoden, um die Cellulose nach Durchtränkung des Papieres mit Kochsalzlösung in Schweizer'schem Reagens zu lösen, wobei Rücksicht darauf zu nehmen ist, dass das Ammoniak der Kupferlösung auch Harz auflöst. Das Verfahren soll der colorimetrischen Bestimmung von Wurster vorzuziehen sein (vergl. auch Pap. Z. 1887, 708).

Die Bestimmung der Stärke im Papier führt C. Schumann folgendermaassen aus (Pap. Z. 1887, 389 u. 982). Man kocht die gewogene Menge Papier mit verdünntem Alkohol (50:50) am Rückflusskühler $^1/_2$ Stunde aus und wiederholt dies etwa 3 mal, bis sich der Alkohol, mit viel Wasser verdünnt und etwas Säure versetzt, durch Harzausscheidung nicht mehr trübt. Alsdann wird der Papierstreifen in ein Wägefläschchen gebracht, die Fällung der alkoholischen Abgüsse auf einem Pergamentfilterchen gesammelt und schliesslich alles (ausser Pergamentfilter) bei 100° getrocknet und gewogen (Wägefläschchen + Papier + Stärke). Das jetzt vollständig fliessende Papier wird nun in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade bei 65 bis 70° mit Wasser, dem etwa 10 Tropfen Diastaselösung zugesetzt sind, zur Verzuckerung der Stärke digerirt, bis das Papier keine Jodstärkereaction mehr zeigt ($^1/_2$ Stunde), und dann filtrirt. Als Auswaschreaction auf Diastase lässt sich mit grosser Schärfe die Thymolreaction anwenden. Das auf dem Filter befindliche Papier wird samt diesem im Wägefläschchen bei 100° getrocknet und gewogen (Wägefläschchen + Papier ohne Stärke).

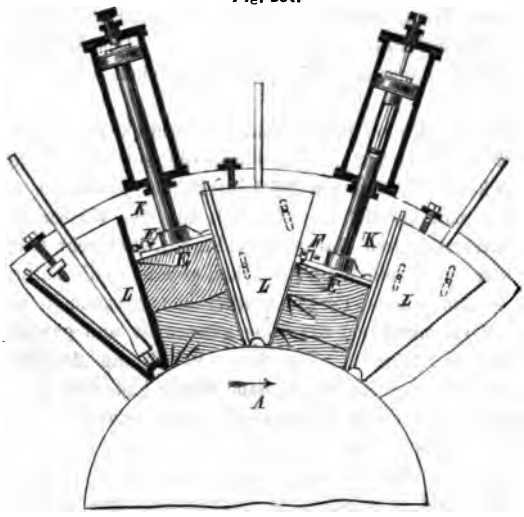
Die Zerreissmaschine von H. Redecker und Nauss in Bielefeld ist dadurch charakterisist, dass das Laufgewicht des Belastungshebels durch ein in ihm befindliches Triebwerk selbstthätig vorgeschoben und durch die Einwirkung eines Sperrstiftes auf ein Sperrrad im Getriebe festgehalten wird, sobald die Belastung so gross ist, dass der Hebel sich senkt, und der Sperrstift hierbei am Gestell anstösst. Bei einem gewissen Ausschlage des Belastungshebels über seine Mittelstellung erfolgt selbstthätig die Hemmung in dem Niedergange des unteren Drahthalters. Das Resultat wird auf ein am Laufgewicht befestigtes Billet durch die beim Zerreissen des Drahtes entstehende plötzliche Senkung des Laufgewichts abgedruckt (D. P. 38364).

W. Frenzel in Dresden. Ein mit einer Hebelwaage combinirter Apparat zur Prüfung der Dehnbarkeit und Festigkeit von Papier, Gespinnsten und Geweben (D. P. 41220).

Holzschliff. Bei der Holzschleifmaschine von Pagenstecher, Fig. 261, wird das Holz durch Wasserdruck an den Schleifstein gepresst. Sind die Druckkolben *E* bis zur tiefsten Stellung gelangt, so erfolgt selbstthätig die Umsteuerung des Mechanismus, so dass die Kolben wieder in ihre höchste Stellung gehoben werden, in welcher von neuem Holz unter dieselben gebracht wird. Die Bildung der einzelnen Abteilungen *K* erfolgt durch Einsetzen keilförmiger Kasten *L*, welche in dem Maasse, wie der Schleifstein *A* abgenutzt wird, der Achse desselben genähert werden. Die Druckkolben *E* sind

mit Ansätzen F und Stellschrauben versehen, um dieselben der wachsenden Grösse der Räume K anpassen zu können. (D. P. 39582.)

Fig. 261.



C. Crelles jr. in Rumbeck bei Oeventrop erzeugt ein dem Holzschliff ähnliches Product dadurch, dass das Holz mittelst einer mit Messern besetzten Scheibe zunächst in schräge Späne gehobelt und dann zwischen Walzen, welche auf ihrem Umfang mit Sägeblättern versehen sind, weiter zerfasert wird. (D. P. 39588.)

R. Behrisch and W. O. Reichel in Löbau. Holzwollmaschine. (D. P. 42078.) — Fleck Söhne in Berlin. Speisevorrichtung an Holzwollmaschinen. D. P. 41633.)

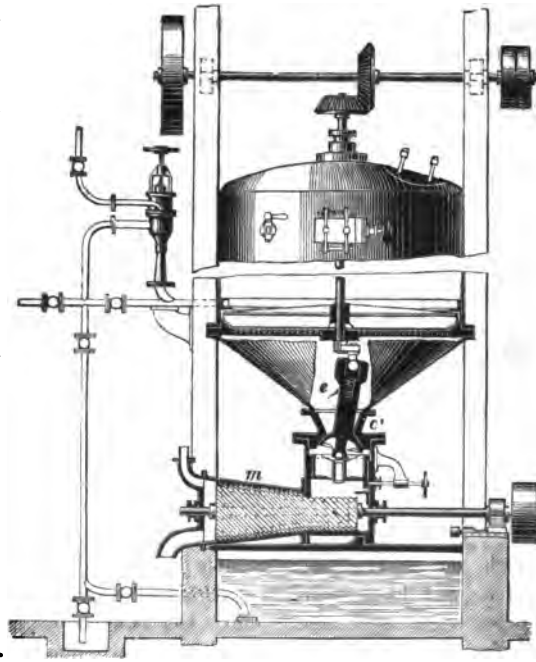
R. J. Müller in Hof setzt das mit Wasser durchtränkte Holz zwischen glatten Scheiben und unter fortwährender Einwirkung von Wasser und sodann in verschliessbaren, durch Keile und Klammern zusammenzutreibenden Kästen einem starken Drucke aus. Diesen Operationen folgt ein Druckverfahren unter fortgesetzter Einwirkung von Wasser in einem Apparat, in welchem in verschiebbaren und unter Gewichtszug stehenden Rahmen gelagerte Scheiben das Holz gegen rotirende Scheiben pressen. (D. P. 40706.)

Bei dem Sortirapparat von Kyll in Döbeln wird der Holzstoff in einen Siebcylinder geleitet, innerhalb dessen sich eine Trommel befindet, welche mit Rührern, Spritzrohren und stellbaren Bürsten versehen ist. Die Rührer dienen zum Aufwühlen und Fortbewegen des Stoffs, die Spritzrohre und Bürsten zum Reinigen der Siebfläche. Cylinder und Trommel drehen sich in entgegengesetzter Richtung. (D. P. 38480.)

Zellstoffbereitung. Um die Schwefligsäure-Lösung für Zellstoff-Fabrikation anzureichern, wird nach D. P. 41703 von R. Pictet in Genf und Brélaz in Lausanne die durch Absorption von SO^2 durch einen Sprühregen von Wasser erhaltene Lösung von 1 bis 2° B. in zwei Kocher gefüllt, von denen nur einer geheizt wird. Das in diesem entwickelte Schwefligsäuregas wird durch ein im oberen Teil des Kochers angebrachtes Rohr nach dem Boden des anderen, nicht geheizten Kochers geleitet, während das Wasser am Boden des geheizten Kochers abfliesst. Letzterer wird dann von neuem mit einer schwachen Flüssigkeit angefüllt, die ebenfalls ihr Gas an den nicht

erhitzten Kocher abgiebt. Auf diese Weise nimmt die Flüssigkeit des nicht geheizten Kochers einen Concentrationsgrad von ungefähr 10 Proc. an, was für ihre weitere Verwendung als genügend erscheint.

Fig. 262.



Hasse in Dampfsägewerk Zellwald bei Siebenlehn, Sachsen, bringt mit dem Kocher *a* ein Quetschwerk *c c*^{1} und eine Zerfaserungsmaschine *m* in directe Verbindung, so dass das unter Dampfdruck gekochte und darauf durch ein Gemisch von hochgespanntem Dampf und heisser Luft vollkommen aufgeschlossene Holz sofort unter Dampfdruck zerquetscht und zu einer dickbreiigen Masse zerfasert werden kann. (D.P. 35854).

Um die Faserbündel des Zellstoffs zu zerteilen, lässt A. Hempel in Cöslin den gekochten Stoff durch ein Rohr in einen sich rasch drehenden Hohlkörper fliessen, wo derselbe durch Centrifugalkraft in an den Hohlkörper sich anschliessenden Röhren und aus diesen gegen die gezahnte, gerippte oder mit Spitzen versehene Wandung geschleudert wird, was ein Zerteilen des garen Stoffes zur Folge hat, während die harten, von Aesten u. dergl. herrührenden Stoffteile ganz bleiben und durch Sortirvorrichtungen abgeschieden werden können. (D. P. 41519.)

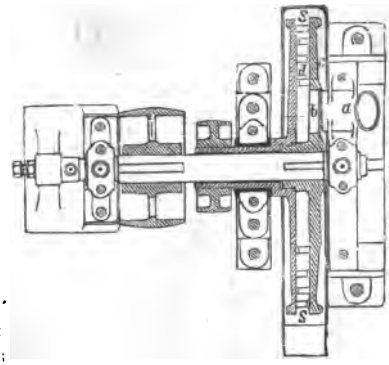
Nach Blackman in New-York wird der Zellstoff behufs Zerlegung der Faserbündel durch eine Anzahl von Canälen getrieben, in welchen feststehende oder bewegte Hindernisse angebracht sind, welche den Durchflufsquerschnitt verengen. Diese Hindernisse bestehen entweder aus durchweg stillstehenden oder teils feststehenden, teils beweglichen oder auch aus durchweg bewegten gewellten Platten, welche in einer geeigneten Anzahl hinter einander gelegener, abwechselnd oben und unten mit einander verbundener Abteilungen angeordnet sind. Nachdem diese Abteilungen durchlaufen sind, gelangt der Papierstoff noch zwischen gegen einander bewegte Bürsten, welche die Aufschliessung der Faserbündel vervollständigen. (D. P. 42640.)

Gerlach in Klosterbruck bei Leisnig. Holzstoffsortirmaschine. (D. P. 42997.)

Steinbock in Frankfurt a. O. verwendet an Stelle der sonst bei Knotenfängern für Sulfitzellstoff gebräuchlichen mit Schlitzen versehenen Metallplatten roststabartige, in gewissen Abständen gelegte Glasstäbe (D. P. 38963) und nach D. P. 40237 solche aus Porcellan oder durchlöcherte Platten aus Porcellan u. dgl.

Bei der Holzzerkleinerungsmaschine für Zellstoff von Leonhardt in Nosswitz und Priem in Chemnitz, (D. P. 42701) werden die Holzklötze durch einen Trichter *a* an die mit Messern *b* besetzte Scheibe *c* geschoben und von dieser zerfasert. Die Späne fallen zwischen die beiden sich entgegengesetzt drehenden und mit Stiften *s* besetzten Scheiben *c* und *d* und werden durch die Stifte völlig zerkleinert.

Fig. 263.



Partington in Glossop hat den Papierzeug-Kocher (D. P. 35112)[1] verbessert, indem die Bleistreifen des Futters, die bisher durch von innen eingeschraubte Bolzen mit verbleiten Köpfen befestigt waren, jetzt durch mehrfach durchbrochene mit Blei umgegossene Gusseisenkörper ersetzt sind, welche durch von aussen eingeschraubte Bolzen an das Bleifutter, welches an den Fugen noch von dünnen Bleistreifen bedeckt sein kann, gepresst werden (D. P. 40140).

Ad. Frank empfiehlt, das Calciummonosulfit, welches durch Behandlung der gebrauchten Kochlaugen des Sulfitverfahrens mit Kalk gewonnen wird, durch Absetzenlassen oder auch mittelst Filterpressen von der Lauge zu trennen und von den ihm noch anhaftenden oder den in der nicht mehr sauren Flüssigkeit unlöslich gewordenen organischen Substanzen dadurch zu reinigen, dass man den Niederschlag mit einer sehr verdünnten Lösung von schwefliger Säure oder mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Kalk wäscht, wodurch die mitgefällten und die anhaftenden organischen Stoffe wieder gelöst und das Calciummonosulfit rein und für wiederholte Verwendung geeignet erhalten wird. (D. P. 40308).

C. Kellner in Podgara hat im Engl. P. 15942/1887 folgendes Verfahren zur Bereitung von Cellulose angegeben. Das Holz wird in zwei getrennten Cylindern erhitzt, welche durch Röhren mit einander verbunden sind. Die Kessel enthalten Dampfschlangen, so dass ihr Inhalt auf 126° erhitzt werden kann. Sie werden mit einer Lösung von Kochsalz oder einem

[1] Techn.-chem. Jahrb. 9, 514.

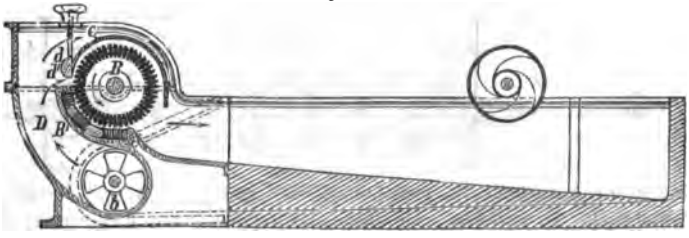
anderen Chlorid gefüllt. Ein elektrischer Strom wird in verschiedene Teile der Verbindungsröhren geleitet, welche so angeordnet sind, dass die Producte der Elektrolyse, Chlor und Aetznatron, getrennt für sich in die beiden Kessel gelangen. Nachdem sie hinreichende Zeit auf die Rohmaterialien eingewirkt haben, kommen die Lösungen in ein kleineres Mischgefäss, wo das Chlorid zurückgebildet wird. Die Richtung des elektrischen Stromes wird dann gewechselt, so dass das Gefäss, in welches vorher das Chlor gelangte, jetzt die Aetznatronlauge erhält und umgekehrt. Durch öftere Wiederholung des Verfahrens wird das Holz in reine Cellulose umgewandelt.

Voigt in Pegau will die mit Hilfe von Säuren oder sauren Salzen aus der alkalischen Digestionsflüssigkeit, die bei der Zellstoffbereitung mittelst Alkali gewonnen wird, ausgeschiedenen organischen Stoffe vor dem Auswaschen erwärmen, um die Masse hellgelb zu färben und porös zu machen. Sodann wird dieselbe ausgewaschen, in Kuchenform gepresst, getrocknet oder auch gemahlen und wie bisher als Futtermittel verwendet. (D. P. 40693)[1].

Zerkleinerung; Holländer. H. Pitzler in Birkesdorf bei Düren. — Hadernschneider. (D. P. 42911). Die Hadern werden auf endlosen Bändern zwischen eine Reihe in einander greifender Kreismesser geführt und in Streifen zerschnitten. Die Streifen fallen von neuem auf endlose Bänder, von welchen sie in der Richtung ihrer Länge fortgeführt werden. Von diesen Bändern werden die Streifen durch Abstreicher auf andere, senkrecht zu ersteren sich bewegende Bänder geschoben und von diesen nochmals zwischen Kreismesser geführt. Die Hadernstreifen haben nun infolge ihrer Führung solche Lage zu dem zweiten Kreismesserpaar, dass sie von diesem in quadratische Stücke zerschnitten werden.

R. Kron in Golzern, Sachsen. Holländer (D. P. 39337). Um die Messerwalze *B* von der Arbeit des Mischens und Transportirens des Stoffs zu entlasten, sind besondere Transportorgane *b* angeordnet, welche den Stoff aus den beiden seitlichen Canälen a^1 in den Sammelraum *C*, Fig. 265, und aus

Fig. 264.

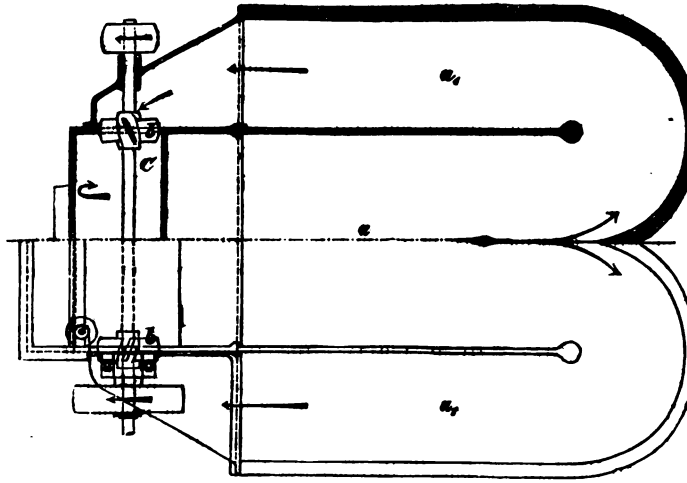


diesem durch den Kanal *D* zwischen Messerwalze *B* und Grundwerk B^1 treiben. Der zwischen beiden hindurchgegangene Stoff fliesst durch den mittleren Canal *a* zurück, um sich am Ende desselben zu teilen und durch die seit-

[1] Techn.-chem. Jahrb. 8, 436.

lichen Canäle a^1 wieder zu den Transportorganen zu gelangen, welche ihn von neuem der Messerwalze überliefern. Die Messerwalze ist von einer Walze c bedeckt, welche eine durch einen Schieber d regulirbare Oeffnung d^1 freilässt. Der Schieber d kann entweder so eingestellt werden, dass, wie in

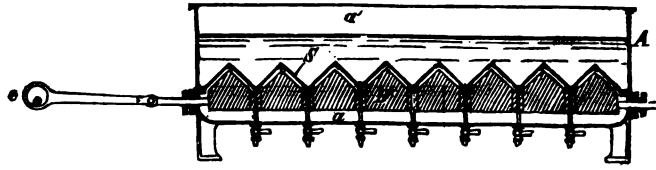
Fig. 265.



der Zeichnung angenommen, ein Teil des Stoffes Messerwalze und Grundwerk passirt und der andere Teil ungemahlen über die Haube e hinweg in den Canal a fliesst, oder dass die ganze Stoffmenge gemahlen wird, oder endlich, dass die ganze Stoffmenge über die Haube e hinweg befördert wird. Im letzteren Falle dient der Holländer nur zum Mischen und Waschen.

Bei dem von R. Kron angegebenen Sortirapparat für Papierstoff ist der Kasten A durch die zickzack-, wellen- oder zahnförmige Siebfläche S in einen oberen Raum a^1 zur Aufnahme des ungesiebten und einen unteren

Fig. 266.

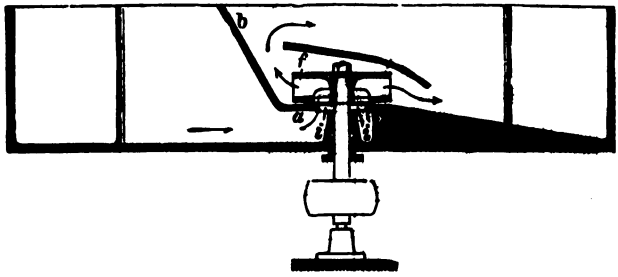


Raum a zur Aufnahme des gesiebten Stoffes geteilt. Um eine Verstopfung der Siebfläche zu verhüten, ist unter der letzteren ein Rüttelorgan B angebracht, dessen Oberfläche sich der Form der Siebfläche anschliesst. Dieses Rüttelorgan wird mittelst Excenters e in eine hin- und hergehende oder auf- und abgehende Bewegung versetzt. (D. P. 39217.)

E. Nacke in Dresden bringt zwischen Mittelwand und Umfassungswand des Holländers eine geknickte Scheidewand ab an, in deren horizontalem

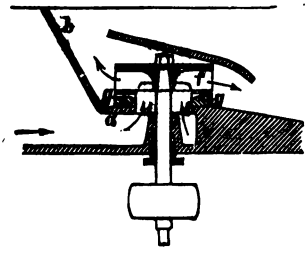
Teil *a* sich eine kreisförmige Oeffnung *i* befindet. Ueber dieser Oeffnung befindet sich ein Flügelrad *f*, welches bei seiner Umdrehung den Papierstoff

Fig. 267.



durch *i* hindurchsaugt und in der Richtung der Pfeile weiter befördert. Soll die Vorrichtung ausser zum Bleichen und Waschen auch zum Mahlen des Papierstoffs Verwendung finden, so ist die untere Fläche des Flügelrades mit Messern versehen und unterhalb desselben eine als Grundwerk dienende Ringscheibe *g* (Fig. 268) angeordnet (D. P. 39534).

Fig. 268.



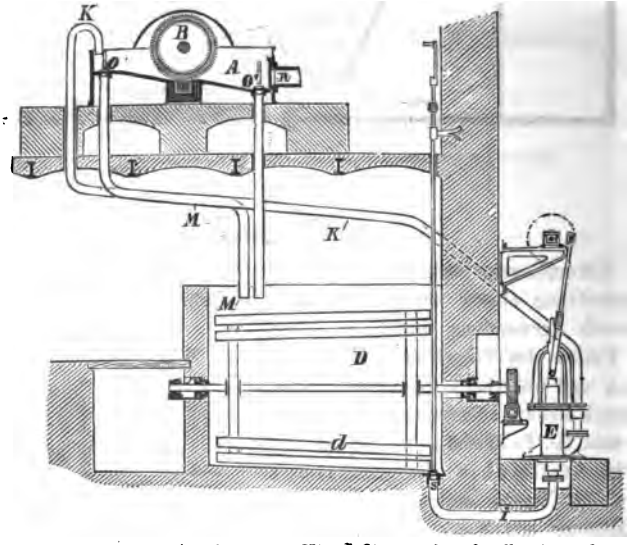
Die Stoffmühle von Barataud in Bouchet bei Vienne soll zur Verarbeitung von Halbzeug aus Stroh dienen. Ein mit schraubenförmig gestalteten Messern besetzter Cylinder dreht sich innerhalb eines auf seiner inneren Oberfläche mit schraubenförmig gestalteten Schneidkanten versehenen Gehäuses. Das zu verarbeitende Material wird an einem Ende des Gehäuses eingeleitet, ununterbrochen durch den Zwischenraum zwischen Cylinder und Gehäuse hindurch den Messern tangential zugeführt und schliesslich nach dem andern Ende des Gehäuses befördert (D. P. 41619).

Davies und Harris. Maschine zur Verarbeitung von Hopfen zu Papierzeug (D. P. 39715). Die Maschine dient wesentlich zur Abscheidung der Samen aus den Hopfenzapfen.

Favier Söhne in Gromelle haben folgende Einrichtung zum Mahlen von Papierstoff angegeben, Fig. 269. In einem Troge *A* mit geneigtem Boden ist eine sich über die ganze Breite des Troges erstreckende Messerwalze *B* und ein Grundwerk von entsprechender Länge angeordnet. Der Boden des Troges ist an seiner höchsten Stelle mit zwei neben einanderliegenden Oeffnungen *O* und an seiner tiefsten Stelle mit zwei Oeffnungen O^1 versehen, an welche sich Rohrleitungen anschliessen. In dem Fabrikraum unterhalb des Holländers sind neben einander zwei viereckige Behälter *D* angeordnet, welche mit Lattenrührwerken *d* versehen sind. Neben diesen Behältern sind Pumpen *E* aufgestellt, deren Saugleitungen *I* mit den Behältern *D* in Verbindung stehen, und deren gemeinschaftliches Druckrohr *K* über dem Troge *A* mün-

det. Der Halbzeug wird in einen der Behälter *D* gebracht. Darauf werden die Sperrventile *S* der Saugleitungen so geregelt, dass beide Pumpen gemeinschaftlich aus diesem Behälter den Stoff entnehmen und ihn durch die Lei-

Fig. 269.



tung *K* in den Trog *A* giessen. Hier fliesst der Stoff, dem Gefälle des Bodens folgend, der Holländerwalze *B* zu, wird von dieser verarbeitet, wieder aufwärts geführt und strömt alsdann durch eine, durch Anhebung des Verschlusskegels freigegebene Oeffnung *O* und die sich an diese anschliessende Leitung *M* nach dem anderen Behälter *D* ab. Darauf werden die Sperrventile *S* der Saugleitungen so umgestellt, dass beide Pumpen gemeinschaftlich aus diesem Behälter saugen und den Stoff auf's neue dem Troge *A* zuführen. Zur Abführung des fertiggestellten Ganzzeuges aus dem Troge *A* dient die durch einen Schieber verschliessbare Oeffnung *R* (D. P. 41312).

Aug. Schleipen in Köln. Wasch- und Sortirvorrichtung für Torffasern und sonstige Papierrohstoffe. (D. P. 42200).

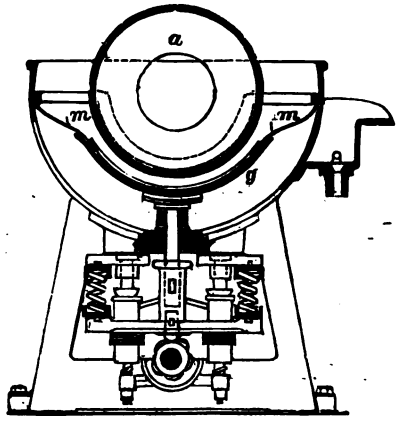
Br. Gerlach in Klosterbruch bei Leisnig. Holzstoff-Sortirmaschine. (D. P. 42997.

Der aus Amerika kommende zum Beschweren des Papiers empfohlene Agolit besteht nach einer Analyse von Macadam aus 62·08 SiO^2, 33·13 MgO, 4·29 H^2O, 0·10 Fe^2O^3, 0·31 Al^2O^3, ist also wol ein kieselsäurereicher Asbest. (J. soc. chem. Ind. 1887, 126).

Knotenfänger. Bei dem von Reinicke & Jasper in Köthen construirten Knotenfänger (Fig. 270) ist unter dem rotirenden Siebcylinder *a* eine in rüttelnde Bewegung versetzte Platte *g* angeordnet, welche durch wasserdichte und biegsame Streifen *m* ringsum mit der Wandung des Apparates verbun-

den ist, somit den Boden des Papierbreibehälters bildet, während früher diese Platte sich innerhalb des Papierbreies bewegte. (D. P. 39540; Zusatz zu D. P. 9625).

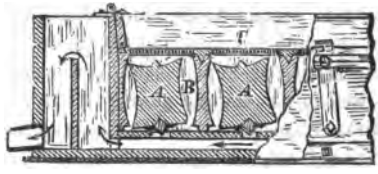
Fig. 270.



Nach dem D. P. 41431 ordnen Reinicke & Jasper zwei oder mehrere Knotenfängersiebe von verschiedenen Schlitzweiten derart in dem Umfang einer Trommel an, dass, wenn die Sortirung verändert werden soll, durch Drehung der Trommel das in Function befindliche Sieb gegen ein anderes leicht ausgewechselt werden kann.

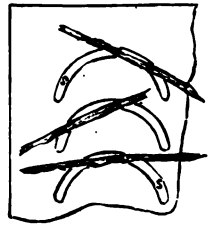
Russel und Cragin in Penn Yan, New-York. Knotenfänger (Fig. 271). Die Zwischenwände *B* sind bis dicht an die Knotenfängerplatte *C* geführt, um für jede der sog. Pumpstangen *A* einen gesonderten Raum zu erhalten. Diese Einrichtung ist noch in einer Modification ausgeführt (D. P. 41304; Zusatz zu D. P. 38607).

Fig. 271.



Hemmer in Neidenfels, Rheinpfalz. Knotenfänger mit selbstthätiger Reinigung (D. P. 41424).

Fig. 272



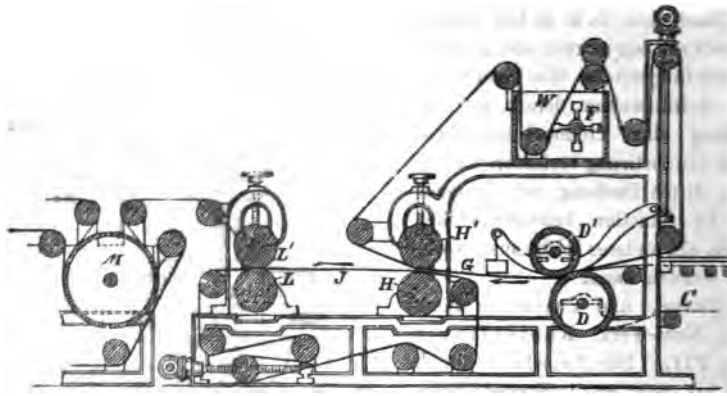
Wagner & Co. in Cöthen versehen die Knotenfängerplatten statt der bisherigen geraden Schlitze oder kreisrunden Oeffnungen mit bogenförmigen Schlitzen *s*, Fig. 272, um selbst bei verhältnismässig erheblicher Breite und Länge der Schlitze dennoch die kleinsten Splitter zurückzuhalten (D. P. 39216).

Papiermaschinen. R. Smith in Sherbrook, Quebec. Papierstoffbütte. Um eine gründliche Durchmischung des Stoffes ohne Absonderung der schwereren von den leichteren Teilchen zu erreichen, geht von dem Boden der Zeugbütte eine Anzahl Röhren aus, welche in dem oberen Teil der Bütte wieder einmünden. In den Röhren sind Transportorgane, z. B. Schnecken, angeordnet, welche den Stoff vom Boden der Bütte absaugen und ihn oben wieder einführen (D. P. 42641).

Edwards in Summit, New-Jersey, Papiermaschine. In Fig. 273 bedeutet *C* das Metalltuch einer Langsieb-Papiermaschine. Dasselbe ist in üblicher Weise um die untere Gautschwalze *D* geführt. Zwischen der unteren und der oberen Gautschwalze D^1 hindurch ist ein endloser Filz *G* geführt, welcher

die feuchte Papierbahn dem Metalltuch entnimmt und bis zu den Presswalzen HH^1 führt. Hier wird die Papierbahn von einem zweiten endlosen Filz J

Fig. 273.



aufgenommen und zu einem zweiten Presswalzenpaar LL^1 geführt, von wo sie den üblichen Trockencylindern M übergeben wird. Der erste Filz G passirt in seinem Laufe einen Waschkasten W mit Schlagwerk F und wird dort continuirlich gereinigt (D. P. 39173).

Damit das Papier beim Aufwickeln keine Falten wirft, muss die Walze, auf welche das Papier gewickelt wird, beständig geschüttelt werden. Dies bewirkt Waldron in New-Brunswick, New-Jersey, dadurch, dass die Antriebwalze, auf welcher die Wickelwalze ruht und von welcher sie angetrieben wird, alternirend mit sanft verlaufenden Furchen oder Rippen versehen ist (D. P. 39827).

L. Zeyen in Raguhn. Vordruckwalze (Egoutteur) für Papiermaschinen (D. P. 37670).

Trocknen von Papier. Fr. Müller in Potschappel. Bogentrockenapparat (D. P. 39314).

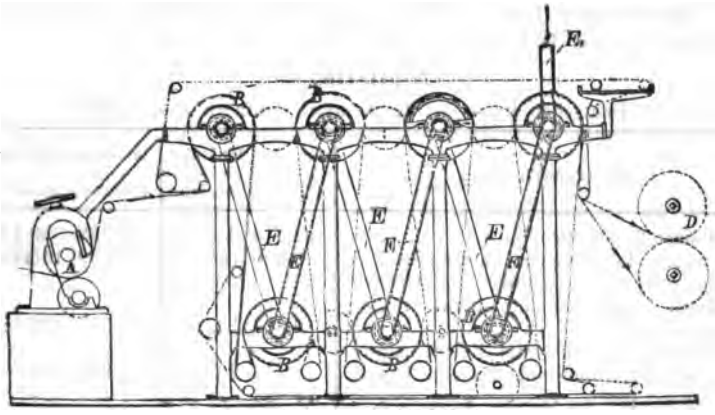
Grahl & Hoehl in Dresden. Umkehrvorrichtung an Bogentrocknern (D. P. 43138).

Bei der Trockeneinrichtung von Kaiser in Chemnitz dient zur Heizung ein feststehendes Rohrsystem E (Fig. 274), welches von heissem Wasser oder Dampf durchströmt wird. Auf den horizontalen Teilen dieses Systems sind Trommeln B aus Stäben oder geschlossenen Cylindern drehbar angebracht, welche die Fortführung des Papiers bewirken. Das Papier kommt von der Nasspresse A und wird nach Passiren der Trockeneinrichtung auf die Rolle D gewickelt. Das Heizmedium (Wasser, Dampf etc.) tritt bei E_1 ein und wird dem Papier entgegengeführt (D. P. 39262).

Papiererzeugnisse. Zur Herstellung künstlicher Wasserzeichen in Papier zeichnet man nach D. P. 41413 von Holsters in Brüssel die in das Papier einzupressenden Buchstaben oder Figuren mit einer langsam

trocknenden, sehr klebrigen Tinte auf festes glattes Papier, streut dann ein Gemisch von Kartoffelmehl und Cement darauf, presst dasselbe leicht an,

Fig. 274.



trocknet und überzieht das so erhaltene Relief auf beiden Seiten mit Pergamentpapier, um ihm grössere Haltbarkeit zu verleihen, und presst das Relief zwischen glatten Walzen in das Papier ein.

F. Thiry in Huy und P. Delstanche in Visé. Verfahren und Einrichtung zum Lochen von Papier auf dem Metalltuch der Papiermaschine (mittelst Wasser-, Luft- oder Dampfstralen) (D. P. 40878).

J. Brandt & G. W. v. Nawrocki in Berlin. Herstellung von Gold- und Silberpapier (D. P. 43351). Zuerst wird eine äusserst dünne Metallschicht chemisch oder galvanisch auf einer glatten, geeignet isolirten Metallplatte niedergeschlagen, hierauf das gebildete Metallhäutchen mit der Unterlagsplatte getrocknet und mit Bindemittel versehen. Auf das noch auf der Unterlagsplatte befindliche Metallhäutchen wird angefeuchtetes Papier gelegt oder Papierbrei aufgetragen und durch Druck so innig mit dem Metallhäutchen vereinigt, dass das gebildete Metallpapier von der Unterlage abgehoben werden kann, ohne zu zerreissen.

E. Ladewig & Co. in Rathenow. Verbindung von Pappen mit Zinkplatten. Die bereits bei ihrer Herstellung oder zu diesem Zweck mit viel Harzseife behandelten Pappen werden vor dem Trocknen, also in feuchtem Zustande, fest auf Zinkplatten, welche vorher mit einer verdünnten Salzsäurelösung bestrichen werden, gepresst und unter Druck längere Zeit stehen gelassen. Ein Bindemittel ist nicht erforderlich (D. P. 41302).

A. Siebel in Düsseldorf. Herstellung von Metall-, Dach- und Wandpappe. Einzelne Lagen Papier werden mit Teer, Asphalt, Lack, oxydirten Oelen getränkt, unter Druck auf einander gewickelt, hierbei mit einer Zwischenlage aus Drahtgeflecht oder Drahtgewebe versehen und mit Haar- oder Faserstoffteilchen oder mit gepulverten Mineralien bestreut. Die erhal-

tene Pappenbahn wird schliesslich an der Oberfläche mit Metall überzogen (D. P. 43349).

Papier mit einem seideartigen Ueberzug von Bariumthiosulfat s. S. 146.

Hohenstein & Lange in Berlin. Maschine zum Talkiren von Papier auf beiden Seiten (D. P. 40072).

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1887 die		im Jahre 1886 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Holzstoff, Strohstoff u. s. w.	92 548	356 041	74 939	350 195
„ grauem Löschpapier. Packpapier . .	8 260	148 387	8 199	146 165
„ Pappen mit Ausnahme von Asbest-, Dach- und Asphaltpappen; Presspäne etc.	9 877	172 556	7 581	134 659
„ Schreib-, Druck- und Zeichenpapier aller Art, lithographirtes etc. Papier	14 246	268 961	13 919	247 561
„ Papiertapeten	1 623	28 297	1 433	24 880

XLI. Photographie.

Orthochromatische Photographie, Sensibilisatoren. Bei der Benutzung von Azalinplatten hat sich herausgestellt, dass die in der Emulsion gefärbten Platten bei weitem weniger empfindlich sind, als die im Bade gefärbten. Um den ersteren die gleiche Empfindlichkeit zu geben wie letzteren, empfiehlt Vogel jun. (Phot. Mitt. 24. 73) ein kurzes Bad in ganz verdünntem Ammoniak. Den vereinten Bemühungen von H. W. Vogel und Vogel jun. ist es gelungen, in der Emulsion gefärbte Eosinsilberplatten herzustellen, welche an Empfindlichkeit den gewöhnlichen Platten gleichkommen und für Landschaftsaufnahmen auch ohne gelbe Scheibe angewendet werden können. (Phot. Mitt. 24. 130.)

Gelbe Scheiben für farbenempfindliche Platten werden am besten hergestellt durch Ueberziehen von Spiegelscheiben mit Aurantia-Collodium (Phot. Mitt. 24. 94.)

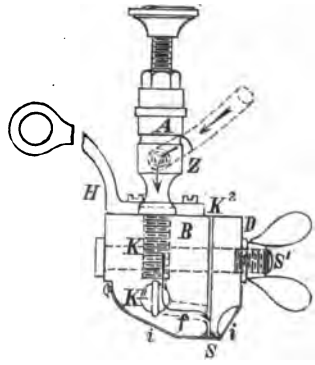
Collodium. Eder (Phot. Corr. 24. 240) giebt in Verfolg seiner Untersuchungen über die Nitrirung von Baumwolle[1]) ein Verfahren zur Herstellung guter Collodiumwolle.

Trockenplatten. Um Glasplatten mit einer gleichmässigen Schicht von Bromsilbergelatine-Emulsion zu überziehen hat Bühler in Mannheim (D. P. 39790) den Apparat Fig. 275, construirt. Der Körper *B* hat einen verticalen mit Zuflussventil *A* und Zuleitungsrohr *Z* versehenen verticalen Canal *K*,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 519.

welcher in den horizontalen Canal K^1 mit dem breiten Schlitz f mündet. Durch diese Canäle gelangt die Emulsion in den Ausflussschlitz S, welcher von dem Körper B und der mittelst Stellschraube S^1 befestigten Deckplatte D gebildet wird. Quer über den Ausflussschlitz sind zwei Silberdrähte ii gespannt, welche beim Hin- und Herbewegen des Apparates über die Glasplatte diesen immer in gleichem Abstande von derselben halten.

Fig. 275.



Trockenplatten, welche durch Eintauchen in Wasser entwickelt werden, sind nach dem D. P. 43521 durch Ueberziehen der Rückseite gewöhnlicher Trockenplatten mit einer Mischung von bekannten Entwicklern (Pyrogallol, Hydrochinon) und Klebemitteln (Gummi, Dextrin) herzustellen.

Entwickler. Lohse (Phot. Corr. 24. 56) hat vergleichende Versuche angestellt über die Wirkungsweise verschiedener Alkalien, Alkalicarbonate und alkalischer Erden in alkalischen Entwicklern. Der am meisten angewandte ist der Soda-Entwickler; derselbe zeigt eine äusserst energische Wirkung und wird wegen der schnellen Beendigung der Entwickelung namentlich für orthochromatische Platten empfohlen. Auch die Verwendung von kohlensaurem Ammoniak hat sich als praktisch erwiesen, während Kalk- und Barytwasser, trotz der dadurch hervorgebrachten feinen Details, wegen der mit Pyrogallussäure auftretenden Färbung nicht brauchbar sind.

Eder (Phot. Corr. 24. 364) berichtet über die vortrefflichen Eigenschaften des Hydroxylamins als Entwickler. Dasselbe erteilt den Bromsilber-Gelatineplatten eine reine stahlgraue Farbe, welche ähnlich den mit Eisenvitriol hervorgerufenen nassen Collodiumplatten ist und bekanntlich das rasche und brillannte Copiren sehr fördert. Die Empfindlichkeit, welche man mit dem Hydroxylaminentwickler erzielen kann, kommt dem Pyrogallol und Eisenoxalat gleich.

Auch Himly hat für ausexponirte Aufnahmen günstige Resultate mit Hydroxylamin-Entwickler erzielt, namentlich, wenn demselben eine geringe Menge Hydrochinon zugesetzt war. (Phot. Corr. 25. 12.)

Eine Vorschrift für einen sehr brauchbaren Hydrochinon-Pyrogallol-Entwickler gibt Bartlett (Americ. Journ. of Phot. 1887. S. 177.)

Negative. Die Eastman Company bringt ein Negativpapier mit abziehbarer Schicht (*American Film*) in den Handel, mittelst dessen Negative zu erhalten sind, welche die grossen Vorteile der Papiernegative besitzen, ohne mit deren Mängeln behaftet zu sein. Das neue Papier wird wie das gewöhnliche Negativpapier belichtet, entwickelt und fixirt, jedoch ist die Anwendung eines Alaunbades ausgeschlossen. Nach dem Fixiren wird das Negativ in gleicher Weise wie bei dem Uebertragen von Pigmentdrucken

auf einer collodionirten Platte angequetscht. Nach kurzem Pressen und darauf folgenden Einweichen in warmem Wasser lässt sich das Papier leicht vom Glase abziehen, während die Negativschicht auf diesem haften bleibt. Soll das Negativ, welches jetzt verkehrt auf dem Glase sitzt, in der richtigen Lage verwendet werden, so muss dasselbe wieder vom Glase abgezogen werden. Dies geschieht am besten mittelst der von der Eastman Company unter dem Namen „*Skin*“ erzeugten Gelatinefolien. (Phot. Corr. 24. 201.)

Copiren. Einen automatischen Copirapparat beschreibt Dessendier (D. P. 41382). Derselbe hat den Zweck, einen Teil des im Innern untergebrachten lichtempfindlichen Rollen-Papiers während einer nach bestimmten Rücksichten genau bemessenen Zeit unter einem Negativ dem Lichte zu exponiren, darauf mit einer Gardine zu überdecken und aufzurollen, während ein frischer Teil des Rollen-Papiers vorgeschoben wird. Diese Bewegungen werden durch elektrische Einrichtungen, namentlich durch eine Zeigervorrichtung hervorgebracht, welche mit einem durch ein anderes Patent des Erfinders (D. P. 40996) geschützten Knallgasphotometer verbunden ist.

Brand's Schnellcopirapparat für Bromsilber-Gelatine- und anderes lichtempfindliches Papier (D. P. 39822) wird in dem Fensterrahmen einer Dunkelkammer eingesetzt. Während des Einlegens des Papiers von der Dunkelkammer aus ist derselbe von aussen durch einen mit Cherrystoff bespannten Rahmen geschlossen, welcher inactives Licht gut durchlässt. Wird der Rahmen von innen geschlossen, so öffnet sich der äussere Rahmen selbstthätig.

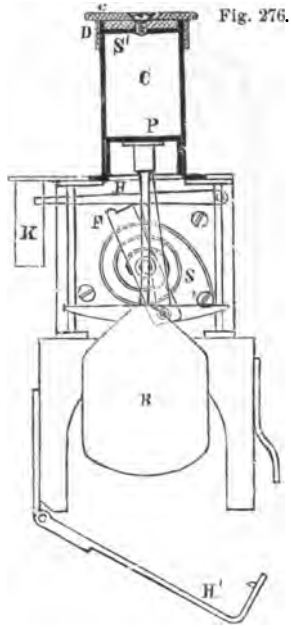
Bei Dessendier's Verfahren zum gleichzeitigen Copiren photographischer Clichés verschiedener Intensität in einem Rahmen (D. P. 40255) wird zuerst für jedes Negativ durch eine Probecopie unter einer aus 20 Streifen Rauchglas von verschiedener Abtönung bestehenden Scalenplatte festgestellt, welches Rauchglas in einer bestimmten Zeit einen brauchbaren Abdruck liefert. Dann werden die verschiedenen Negative, mit den für jedes einzelne ermittelten Rauchglasplatten bedeckt, in einem Rahmen copirt. Auf diese Weise kann man beim Kohledruck direct nach der Uhr arbeiten.

Camera nebst Zubehör. Zur Beseitigung des störenden Einflusses der Glanzlichter von Metall- und Glasflächen oder Oberflächen von Oelgemälden schaltet Jacobsthal (D. P. 42281) Nicol'sche Prismen oder Turmalinplatten hinter dem Objectiv oder auch innerhalb des Linsensystems ein. Durch Drehen der Polarisationskörper können die Glanzlichter, welche vorwiegend aus polarisirten Lichtstralen bestehen, vollständig oder teilweise ausgelöscht werden.

Zur Aufbewahrung der Emulsions-Trockenplatten vor und nach der Exposition verwenden Hoppe und Moh (D. P. 41386) Taschen aus mit Gummi überzogenem Gewebestoff, welche an der Mündung durch eine metallene Einfassung versteift sind, mittels deren sie in ein entsprechendes Mundstück der Cassette eingeschoben werden.

Objectiv-Verschlüsse. Bei dem Objectivverschluss von Liesegang (D. P. 41785) wird die Belichtungszeit dadurch geregelt, dass die Verschlussscheibe *B* mit einem Kolben *P* verbunden ist, welcher sich in dem Cylinder *C* luftdicht bewegt. Die Bewegung des Verschlusses wird bewirkt durch Auslösung der Spiralfeder *S*, welche durch den rotirenden Flügel *F* mit dem Kolben *P* in Verbindung steht. Durch Drehen des mit einem Schlitz versehenen Kolbendeckels *D* kann man den Zutritt von Luft zu dem Kolben *C* und somit die Geschwindigkeit des Verschlusses reguliren.

Fig. 276.



Einen sehr brauchbaren Klappen-Momentverschluss hat Stirn angegeben (D. P. 42802), Fig. 277 u. 278. Die Auslösevorrichtung besteht aus dem zweiarmigen Hebel *h* mit den Hakenarmen *n* und *m*, von welchen ersterer in den Haken *p* auf der Rückseite der oberen Klappe *A* und letzterer unmittelbar über den Rand der unteren Klappe *B* greift. Bei Bewegung des Hebels *h* mittelst der Schnur *s* werden die Klappen *A* und *B* freigegeben, worauf unter dem Einfluss der auf den Drehungsachsen der Klappen angebrachten Federn *g* und *f* die Klappe *B* das Objectiv öffnet und Klappe *A* dasselbe sofort wieder schliesst.

Andere complicirtere Momentverschlüsse sind im D. P. 40750 und 40765 beschrieben. Bei letzterem wird der meistens dunklere Vordergrund länger belichtet als der hellere Hintergrund, was als rationellste Art der Belichtung anerkannt ist.

Fig. 277.

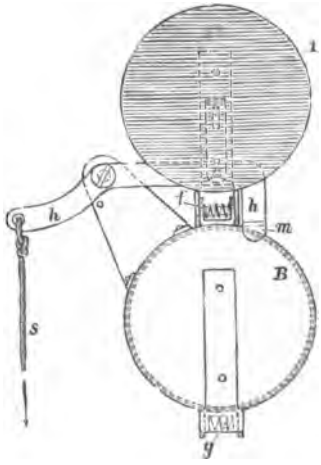
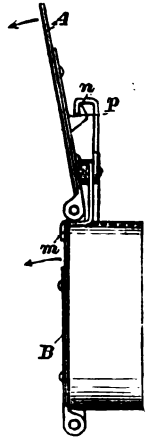


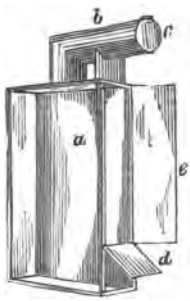
Fig. 278.



Photographie bei künstlichem Licht. Statt des früher benutzten langsam brennenden Magnesiumdrahtes verwenden Gaedicke und Miethe (Phot. Mitt. **24**, 25, 50, 54) ein Gemenge von 30 Tln. Magnesiumpulver, 60 Tln. Kaliumchlorat und 10 Tln. Schwefelantimon, dem nach Bedarf Salze des Na, Sr, Li, Ba,

Ca oder Tl zugesetzt werden, um eine geeignete Beleuchtung bei Aufnahmen mit farbenempfindlichen Platten zu erzielen (D. P. 42966). Die Laterne zur Verbrennung der Magnesiumpulvermischung besteht aus dem mit Türen *d* und *e*, Glasscheibe *a* und durch Klappenventil *c* geschlossenen Knierohr *b* versehenen Kasten, aus welchem die bei der Entzündung des Lichtes expandirende Luft durch die Klappe *c* entweichen kann, während letztere sich selbstthätig unter Einwirkung des Gegenzuges schliesst und den Magnesiadampf in der Laterne einschliesst.

Fig. 279.



Eine Zündvorrichtung und Schirm für Magnesiumlampen ist im D. P. 42811 beschrieben.

Reproduction. Ein neues photomechanisches Hochdruckverfahren ist von Prof. Husnick in Prag erfunden und mit dem Namen „Leimtypie" belegt worden (D. P. 40766). Man überzieht eine Glasplatte mit einer Lösung von Gelatine oder Leim und chromsaurem Kali, lässt erstarren und trocknen, zieht die Chromatleimschicht vom Glase ab, belichtet sie unter einem Negativ, entwickelt durch Ueberreiben mit kalter gesättigter Lösung von doppelchromsaurem Kali die Linien des Bildes möglichst tief, wobei sich die nicht belichteten Leimteile auflösen, während die belichteten sich noch mehr härten. Nach dem Trocknen übermalt man die vertieften Stellen des Reliefs mit durch Terpentinöl verdünnter Buchdruckerschwärze und setzt das Relief noch einmal dem Lichte aus, wodurch auch die Seitenwände der erhabenen Linien unlöslich werden. Alsdann wäscht man die Buchdruckerschwärze ab und entwickelt bis zu der für den Buchdruck erforderlichen Tiefe. Diese Reliefplatten werden ohne weiteres zum Drucken benutzt oder (D. P. 42158) zur Erhöhung ihrer Widerstandsfähigkeit mit metallenen Unterlagen durch eine Guttaperchaschicht verbunden. Die Leimtypien halten eine Auflage von 5000 Abdrücken aus, ohne zu leiden (Phot. Corr. **24**, 367).

Albert in München giebt ein photographisches Aetzverfahren (D. P. 43098), welches auf der Eigenschaft der Chromgelatine, durch Belichtung in warmem Wasser unlöslich zu werden, beruht. Statt der bei dem Pigmentverfahren üblichen Pigmente wird der Gelatine Harz in feiner Verteilung zugesetzt. Bei der Uebertragung auf das zu ätzende Metall löst sich die Gelatine an allen den gedeckten Partien des Negativs entsprechenden Stellen auf und es tritt das blanke Metall zu Tage, während an den copirten Stellen die Gelatine samt dem eingeschlossenen Harze haften bleibt. Durch Erhitzen wird nun das Harz zum Schmelzen gebracht und hierdurch die für das Aetzen nötige Widerstandsfähigkeit geschaffen.

Ein ähnliches Verfahren ist im D. P. 40774 beschrieben. Bei diesem kommen Magnesium- oder Silbersalze der Abietinsäure zur Verwendung, welche mit geringen Mengen Kautschuk oder dgl. versetzt, vor der Belichtung selbst in dünner Schicht undurchdringlich gegen die bekannten Aetzmittel

sein sollen, während sie nach der Belichtung von diesen durchdrungen werden.

Vortreffliche Resultate auf dem Gebiet des Farbenlichtdruckes werden von der Firma Eduard Sieger in Wien nach dem Hösch'schen Verfahren[1]) (D. P. 39660) erzielt.

Verschiedenes. Von der zur Beobachtung der Sonnenfinsternis abgesandten Expedition, an welcher sich auch Prof. Vogel beteiligte, wurden in Jurjewetz an der Wolga trotz der ziemlich ungünstigen Witterungsverhältnisse doch einige brauchbare Platten gewonnen. (Phot. Mitt. 24, 150).

Eine der grösseren amerikanischen Zeitungen hat ihre Reporter mit Augenblicksapparaten ausgerüstet, um von geeigneten Situationen Aufnahmen zu machen, welche dann zur Illustrirung der Zeitung dienen. (Phot. Mitt. 24, 30).

Eine Camera mit elektrisch auslösbarem Momentverschluss soll die Entlarvung eines Obstdiebes herbeigeführt haben. (Phot. Mitt. 24. 91).

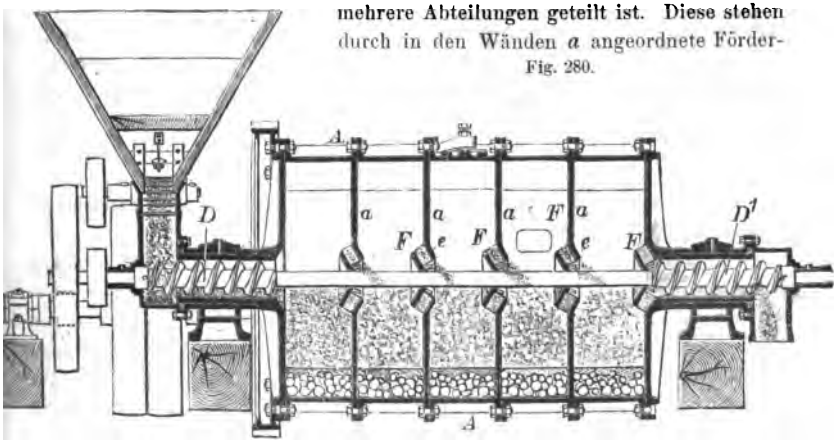
Fälschungen an Creditpapieren, Documenten und Münzen sind durch Vergrössern des verdächtigen Originals auf photographischem Wege leicht nachzuweisen. Radirungen, Aenderungen der Papieroberfläche, hervorgebracht durch die zum Entfernen von Schriftzügen angewendeten Mittel, mitunter die alten Schriftzüge selbst werden dadurch deutlich sichtbar. (Phot. Corr. 25. 31). A. Beer.

XLII. Apparate.

1. Zerkleinerungsapparate.

Die Kugelmühle von Bittinger & Hörmann in Braunschweig besteht aus einer geschlossenen Trommel *A*, welche durch Scheidewände *a* in mehrere Abteilungen geteilt ist. Diese stehen durch in den Wänden *a* angeordnete Förder-

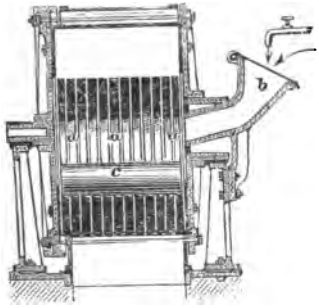
Fig. 280.



[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 524.

sterne F untereinander in Verbindung. Letztere bestehen aus zwei Kegelflächen, die durch Stege e mit einander derart verbunden sind, dass Canäle gebildet werden, durch welche das Mahlgut von einer Kammer nach der benachbarten befördert wird. Das Mahlgut wird durch Schnecken DD^1 zu- und abgeführt, während die Zerkleinerung des Mahlgutes durch Kugeln verschiedener Grösse bewirkt wird (D. P. 39066).

Fig. 281.

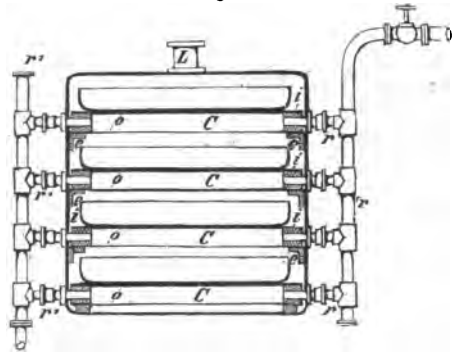


M. Neuerburg in Cöln bringt in dem Cylinder von Cylindermühlen eine Anzahl loser Scheibenringe a an, in deren mittlerer Oeffnung gleichfalls lose eine Walze c liegt. Beim Umdrehen der Trommel wird das durch Trichter b in diese gelangende Mahlgut zerkleinert D. P. 42450).

2. Trockenvorrichtungen.

Passburg in Breslau hat seinen Vacuumtrockenapparat [1]) verbessert. Der Trockencylinder und der Ofen sind zu einem Apparat vereinigt. An Stelle geheizter Sandkästen oder Chamotteplatten treten als Heizmagazine geschlossene Dampfkästen C, C_1, C, gebildet durch den eisernen Rahmen i und an beiden Seiten darauf genietete Bleche o, o. Der Rahmen i steht einerseits mit dem Dampfzuleitungsrohr r, andererseits mit dem Dampfableitungsrohr r^1 in Verbindung. Eine Luftpumpe mit Condensator entfernt die sich bildenden Dämpfe aus dem Apparate (D. P. 40844).

Fig. 282.



Reuland in Dortmund. Rührer für Trommeln von Trockenvorrichtungen (D. P. 40487).

Das Trocknen von Materialien, welche aus Körnern oder losen Stücken bestehen, wie Getreide, Holzspäne für die Cellulosefabrikation u. s. w., bewirkt Kasparek in Graz in der Weise, dass das Material successive von innen nach aussen oder von aussen nach innen die Ringräume concentrischer Siebcylinder passirt, deren innerster ein gelochtes Ausstreuungsrohr für trockene und erwärmte Luft besitzt. Um die Fortbewegung des Materials in

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 495.

den Siebcylindern zu ermöglichen, sind diese mit schraubenflächenförmigen Flügeln versehen und zur Drehung um ihre Achse eingerichtet (D. P. 42554).

Wiesebrock in New-York. Trockencylinder für Malz, Korn u. dgl. s. S. 312.

Bertrand in Tourcoing. Trockenapparat (D. P. 39212). Zwei Radkränze sind durch Röhren verbunden, welche mit Dampf geheizt werden. Die äussere Trommelwand besteht aus Metallsieb, auf welche der zu trocknende Stoff gewickelt wird.

E. Schniter in Zürich. Trockenapparat (D. P. 39937).

3. Filtration und Extraction.

C. W. Rabitz in Hamburg befestigt die Tuchringe *c* auf den Trommeln *b* seines Filters [1]) mittelst zweier Klemmringe c^1 und c^2. Der eine umgebogene Rand des einen Stoffringes *c* liegt direct auf dem Trommelumfang, durch den Ring c^1 gehalten, während der Rand des anderen Stoffringes *c* sich über den Ring c^1 legt und dort durch den Ring c^2 angeklemmt ist. Zum Dichtermachen des Stoffüberzuges wird nach dem Oeffnen der Verschluss-

Fig. 283.

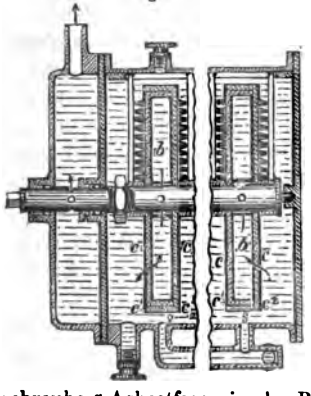
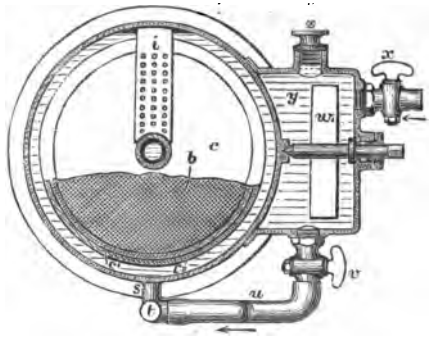


Fig. 284.



schraube *s* Asbestfaser in das Reservoir *y* eingeschüttet, dann die Schraube *s* geschlossen und der Wasserhahn *x* geöffnet. Das mittelst des Rührwerks *w* bewirkte innige Gemisch von Asbestfaser und Wasser läuft nach Oeffnung des Hahnes *v* durch das Rohr *u* in das Sammelrohr *t*, von wo es durch die Stutzen *s* in den Cylinder *a* und an die Filtertrommeln *b* gelangt. Das Wasser dringt dann durch die Tuch- oder Filzüberzüge *c* der Trommeln hindurch, während die Abestfaser auf denselben sitzen bleibt und sie dichter macht. Beim Reinigen der Trommeln wird die Asbestfaser samt den ihr anhaftenden Filterstoffen durch die Bürsten *i* von den Trommeln *b* abgekehrt (D. P. 41357).

A. Köllner in Neumühlen bei Kiel. — Filter- und Auslaugepresse. (D.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 451; 9, 526.

P. 39671). An dem unten offenen Pumpencylinder *B*, welcher mit Kolben C, Zuführungsstutzen *D* mit dem nach innen sich öffnenden Ventil *v* und Sieb *w* versehen ist, wird die Haube *E* zur Aufnahme des Filtermaterials entweder angeschraubt oder mittelst eines Bügels angedrückt.

Fig. 285.

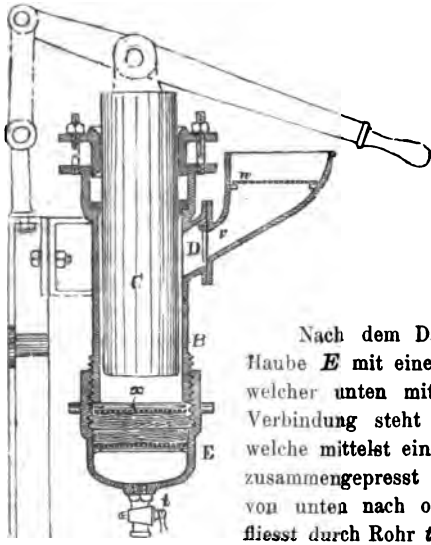
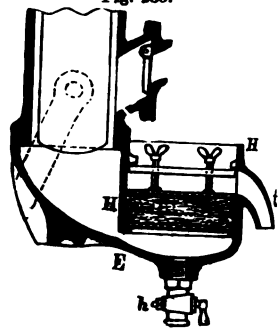
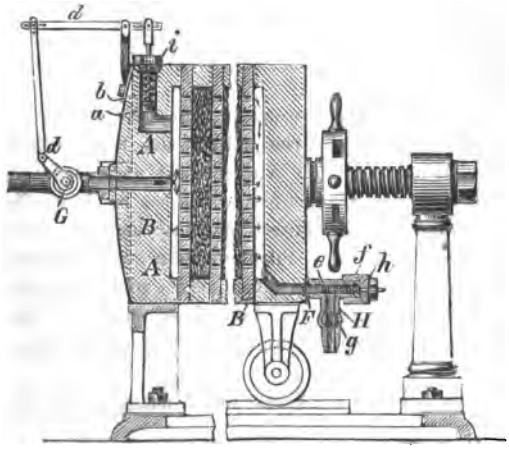


Fig. 286.



Nach dem D. P. 41355 von Köllner ist die Haube *E* mit einem seitlichen Ansatz *H* versehen, welcher unten mit dem Innenraum der Haube in Verbindung steht und die Filterschicht aufnimmt, welche mittelst einer geeigneten Schraubvorrichtung zusammengepresst wird. Das Filtrat steigt hierbei von unten nach oben durch die Filterschicht und fliesst durch Rohr *t* ab. Der Rückstand wird durch Hahn *h* entfernt. Um ein zu festes oder zu schwaches Zusammenpressen des Filtermaterials bei der im Hauptpatent beschriebenen Haube zu vermeiden, wird zwischen Deckplatte der Filterschicht und den untern Rand des Cylinders *B* eine Feder eingeschaltet.

Fig. 287.



Zum Zweck vollständiger Auslaugung jedes einzelnen Filterkuchens ist nach dem D. P. 39195 der Fürstlich Salm'schen Eisenwerke in Blansko die Einrichtung getroffen, dafs das Auslaugewasser vom festen Kopfstück *A* aus mittelst Filterplatten *B*, welche in der Richtung auf die Kuchenfläche zu durchlässig sind, durch sämtliche, in der Presse befindliche

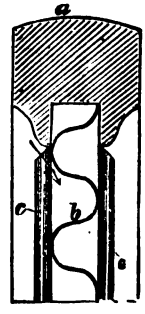
Filterkuchen hindurchgeführt wird und seinen Abfluss im beweglichen Kopfstück *F* findet. Ein durch die Feder *b* belasteter, durch das Hebelgestänge *d* auf den Zuführhahn *G* wirkender Kolben *a* im festen Kopfstück *A* verhütet einen zu starken Druck und die übermässige Zuführung von Auslaugeflüssigkeit. Ein vor der Ablaufmündung *g* des Ablasshahnes *H* angebrachter, durch die Feder *f* beeinflusster Kolben *e* hält die Abführung der Auslaugeflüssigkeit unter Druck. Die stellbaren Schliessköpfe *i* und *k* dienen dazu, den durch die Federn *b* und *f* auf die Kolben *a* und *e* ausgeübten Druck zu reguliren.

Dammeyer in Hoym, Anhalt. — Bewegbar aufgehängte Filtratrinne an Filterpressen. (D. P. 39293).

Nach D. P. 39719 von J. Krooo in Halle a. S. werden die Platten und Rahmen von Filterpressen in der Weise aufgehängt, dass der eine Griff dachförmig auf der zugehörigen Zugstange ruht und dieselbe stets nur an zwei Punkten berührt, während sich der andere Griff flach auf die gegenüberliegende Zugstange legt.

Erckmann in Alzey. — Vorrichtung an Filterpressen zum Festhalten der Filtertücher beim Montiren der Pressen. (D. P. 39731).

Fig. 288.



Nach dem D. P. 40559 von Dehne in Halle a. S. besteht die Filterpressplatte *a* aus einem grob gewellten Blech *b* mit waagrecht laufenden Wellen und aus zwei dasselbe auf beiden Seiten bedeckenden feinen gewellten Blechen *c* mit senkrecht laufenden Wellen, welch letztere ein Ausspülen auf ihrer Hinterfläche gestatten.

Welz in Breslau stellt „Hülfsfilterschichten“ aus Kieselguhr her. Man lässt Wasser, in welchem Kieselguhr aufgeschlämmt ist, durch die Filterpresse hindurchlaufen, so dass sich die Kieselguhrmasse an den Filtertüchern ablagert. (D. P. 43115).

Fig. 289.

F. Hamm in Darmstadt. Entluftungs- und Ablaufvorrichtung an aus mehreren übereinanderliegenden Schichten bestehenden Filtern. (D. P. 42482).

Hering in Berlin. Verfahren und Apparat zum Niederschlagen von in Gasen suspendirten Teilen. (D. P. 38775).

Jentgen in Vussum. Niederschlagen von Rückständen aus Gasen. (S. S. 83.)

E. Spandau in Magdeburg. Entlüftungsvorrichtung mit Federventilen für Filterpressen. (D. P. 38843).

Die von F. Pelzer in Dortmund angegebenen Luft- und Gasfilter bestehen aus Fransen, die aus dicht neben einander hängenden Fäden, Fasern, Haaren oder Drähten gebildet sind. Rahmen *r s* werden vorgehängt, welche sowol zum Zusammendrücken, als auch zum Ausklopfen der Filter dienen. (D. P. 39733).

C. Müller in Berlin. Kniehebelpresse mit verstellbarer

Oberplatte zum Pressen von keilförmigen Körpern und solchen von gleicher Stärke. (D. P. 40962 und 41190).

W. Baur in Brooklyn. Filterpresse (D. P. 41005). An den Filterrahmen ist über der Einfüllöffnung ein Trichter als Aufnahmebehälter für die Filtermasse angebracht; unten befindet sich eine Oeffnung zum Herausnehmen der gebrauchten Filtermasse.

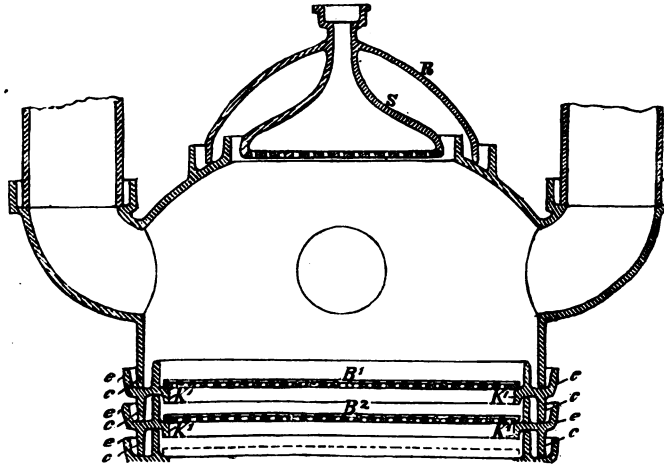
A. Ehrich in Leipzig. Filtertücher aus Rohrgewebe. (D. P. 36750 und 40556).

J. Fischer in Wien hat Apparate zum Sieben und Filtriren construirt. (D. P. 38397 und 39043).

4. Absorption, Krystallisation.

G. Lunge in Zürich und L. Rohrmann in Krauschwitz haben ihren Absorptionsapparat[1]) abgeändert. Die im D. P. 35126 angegebenen Platten B^1 sind in zwei Teile zerlegt und zwar in die Wasserverschluss-

Fig. 290.

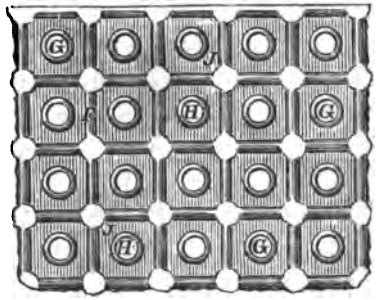


ringe e mit nach unten ragendem Rande c und in die durchlochten Platten B^1, B^2, B^3, welche sich auf eine an die Wasserverschlussringe befindliche und nach unten verlängerte Verschlussleiste K^1 legen. Letztere sollen ein Ueberlaufen der Absorptionsflüssigkeit in die Wasserverschlüsse verhindern. Auf den durchlochten Platten B^1 B^2 u. s. w. ist ein Netz von kleinen nach Bedürfnis hohen Leisten F von demselben Material so angelegt, dass jedes einzelne Loch G von dem anderen isolirt ist. Ferner ist um jedes Loch noch eine kleine Wulst H angeordnet. Dieselben sind etwas niedriger als das Leistennetz F, so dass um jedes Becken herum ein kleines Becken J

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 533.

entsteht, in welchem die Flüssigkeit stehen bleiben muss, bis sie durch von oben herabtropfende Flüssigkeit verdrängt wird. Ausserdem können auch die Unterseiten der Platten B^1 B^2 u. s. w. gefurcht werden, so dass jedes Lochende in eine abgestumpfte Pyramide ausläuft. Infolge dessen muss jeder Tropfen genau an der Lochstelle abtropfen, weil die abgestumpften Pyramiden durch Rinnen von einander getrennt sind. Oder die Löcher befinden sich in den Furchen, so dass sich zwischen je zwei Löchern eine Abstumpfung in Pyramidenform findet. Zur Verteilung der Flüssigkeit über die oberste Platte B^1 ist eine im Helm R hängende Brause S angebracht. (D. P. 40625).

Fig. 291.



L. Wulff in Gadebusch. Krystallisationsgefässe. Um ein gleichmässigeres Abkühlen von innen heraus und damit eine vorteilhafte von Boden-, Wand- und Deckelansatz freie Krystallisation zu erzielen, sind durch die mit schlechten Wärmeleitern angefüllten Doppelwandungen *Sch* oder Deckel S der Krystallisationsgefässe Stäbe von konischer Form, sogenannte „Kühlstacheln" K in das Innere der betreffenden Lösungen eingeführt (Fig. 292 u. 293). Um das Ansetzen von Krystallen am Boden zu verhindern, wird derselbe in irgend einer Weise geheizt. Die Kühlstacheln ragen mit ihrem freien Ende ein Stück in die Luft oder in einen besonderen Kühlmantel hinein. An Stelle der Stacheln können auch horizontale oder verticale Kühlplatten verwendet werden oder Luftcirculationsröhren gehen senkrecht durch die Krystallisationsgefässe hindurch. Oder solche Kühlröhren O werden in die Flüssigkeit durch den Deckel S hindurch in die Lösung eingetaucht (Fig. 294); dieselben sind dann ebenfalls mit kleineren Kühlstacheln k und mit einem engeren Rohre E versehen, welches zur Zuführung von kalter Luft auf den Boden U des Rohres O dient. (D. P. 41347).

Fig. 292.

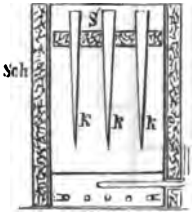


Fig. 293.

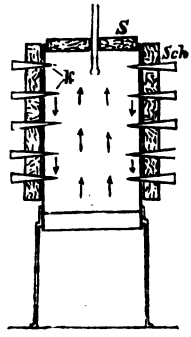
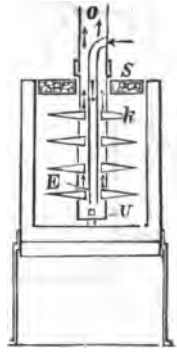


Fig. 294.

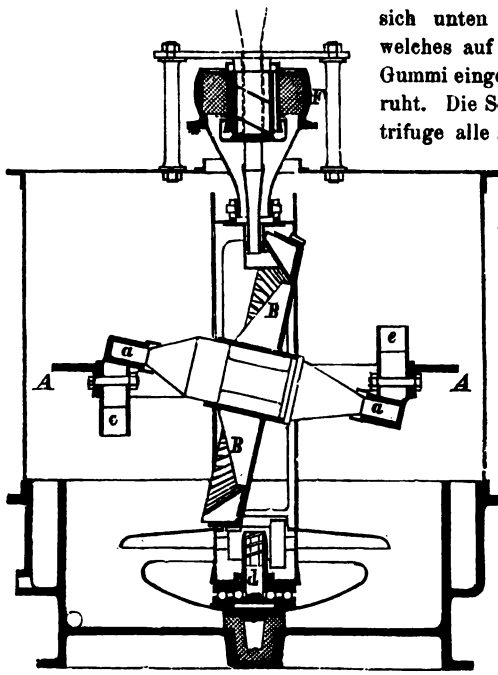


5. Centrifugen.

Cl. von Bechtolsheim in München. Centrifuge. D. P. 40062). Durch

die Riemscheibe *F* wird der Schwungring *A* und das von demselben getragene Zellenrad *B* in Rotation versetzt. Eine zweite Drehung erhält das Zellenrad durch das Vorgelege *b*, dessen grösseres Rad in die endlose Schnecke *d* eingreift. Diese erweitert sich unten zu einem Kugelsegment, welches auf einem entsprechenden in Gummi eingebetteten Hohlkegelsegment ruht. Die Schnecke macht mit der Centrifuge alle seitlichen Bewegungen mit, ohne sich dabei zu drehen, da die rollende Reibung, die infolge der eingelegten Kugeln zwischen Schnecke und Schwungring stattfindet, wesentlich geringer ist, als die gleitende Reibung, welche zwischen Schnecke und Hohlkugel besteht. Die Ausbalancirung des Zellenrades geschieht durch seine schwere Achse, die der Lager *a* durch die Gegengewichte *e* und die des Vorgeleges *b* durch die Gewichte *c*.

Fig. 295.



G. Sagosser in Zwickau. Centrifugal-Klärapparat für Flüssigkeiten. (D. P. 39798)

6. Luftpumpe, Barometer, Hygrometer.

Wm. Maxwell und T. Vaughan Hughes in London. Quecksilber-Luftpumpe. Eine Sprengel-Pumpe ist mit einem Apparat zum Heben des in der Pumpe sich ansammelnden Quecksilbers mittelst Luftdrucks combinirt. Letzterer ist aus starkem Material, Eisen, so gemacht, dass alle Teile ohne Schwierigkeit dicht erhalten werden können. Durch die Verbindung des Behälters *B*, Fig. 297, mit dem zu evacuirenden Gefässe mittelst des Rohres *E* findet eine Evacuirung in der Weise statt, dass das Quecksilber, indem es tropfenweise in die Röhren *A A* gelangt, in diesen continuirlich kleine Luftsäulchen nach Gefäss *C* treibt, von wo dieselben durch einen anderen Vacuumapparat abgesaugt werden. Der Apparat zum Heben des Quecksilbers vom Behälter *C* zum weiteren Gebrauch nach Behälter *B* bezw. *D* besteht in der Combination der mit Gefässen *C* und *B* durch Röhren *f* und *h* in Verbindung stehenden Behälter *K* und *L*, Fig. 296, welche unter sich mittelst des Steigrohres

M **verbunden sind. Ein Heben des Quecksilbers von** ***K*** **nach** ***L*** **findet nun in der Weise statt, dass mittelst des Schwimmers** ***k***, **der zwischen** ***n n*** **auf der Steuerstange** ***N*** **gleiten kann, der durch die ringförmigen Nuten** ***p*** **und** ***q*** **wie ein Schieber wirkenden Stange** ***N***, **der Canäle** $p^1 p^2$, $q^1 q^2$, **und des**

Fig. 296.

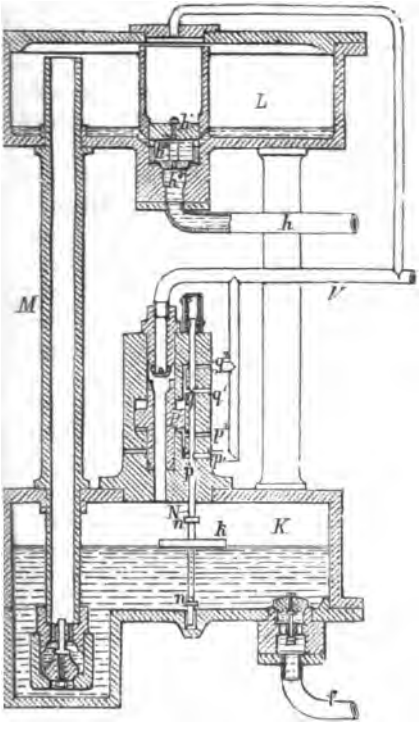
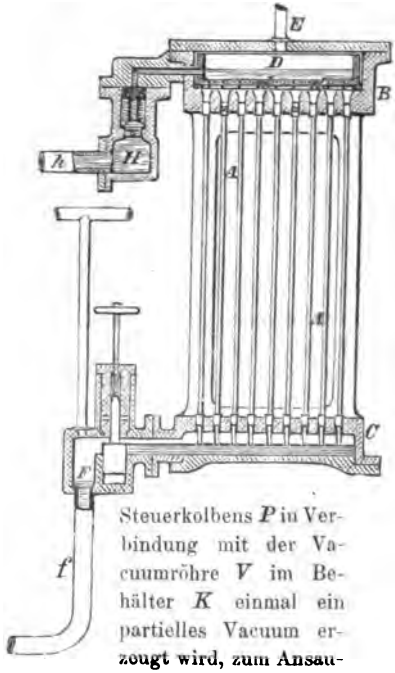


Fig. 297.

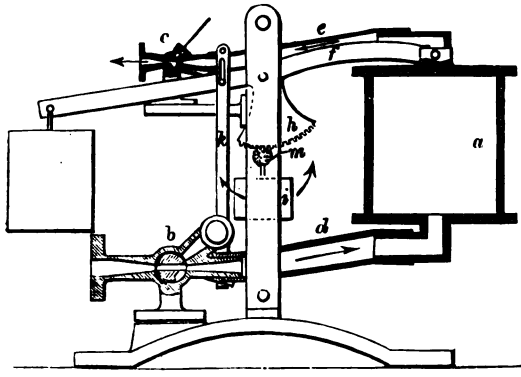


Steuerkolbens *P* in Verbindung mit der Vacuumröhre *V* im Behälter *K* einmal ein partielles Vacuum erzeugt wird, zum Ansaugen des Quecksilbers aus dem Behälter *F*, das andere Mal der Atmosphärendruck eingelassen wird, wobei das Quecksilber durch Rohr *M* nach Behälter *L* fliesst, in Folge des hier ständig herrschenden Vacuums. Steigt der Kolben h_1 durch den Druck des Quecksilbers, so öffnet er das Ventil h_3, so dass das Quecksilber durch *h* nach *H* fliessen kann, zugleich aber, da beim Steigen des Randes h_2 die Canäle von *L* mehr oder weniger geschlossen werden, kann nur ein Teil des Quecksilbers nach *H* abfliessen. Auf diese Weise wird Behälter *D* beständig mit Quecksilber gespeist (D. P. 39380).

Pillord in Paris. Luftpumpe, Fig. 298. Durch Hahn *b* und Schlauch *d* tritt Wasser in den Behälter *a* und comprimirt die in diesem enthaltene Luft. Hierbei senkt sich durch das Gewicht des eingetretenen Wassers der Behälter *a*, infolge dessen das Segment *h* mittelst des Triebes *m* das Gewicht *i* nach oben dreht. Hat letzteres seinen höchsten Stand erreicht, so fällt

dasselbe nach unten, beschreibt also eine volle Umdrehung und bewirkt auf diese Weise unter Vermittlung des an dem Hebel *f* angebrachten Gestänges *k* die für den continuirlichen Betrieb der Luftpumpe erforderliche Umsteuerung der Hähne *b* und *c* (D. P. 39784).

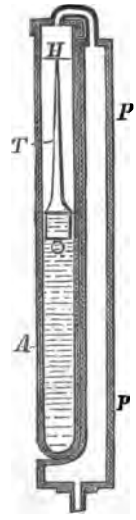
Fig. 298.



Bei dem Quecksilber-Barometer von W. Huch in Schöningen ist der luftleere Rohrschenkel in einer symmetrisch zur verticalen Mittellinie und zum Schwerpunkte des Barometers liegenden Zickzacklinie gebogen, um eine verlängerte Scala zu gewinnen und gleichzeitig zu erreichen, dass das Barometer, frei aufgehängt, selbstthätig sich lothrecht einstellt (D. P. 40676).

Das Manometer von Jourdan in Neuilly besteht aus einem zum Teil mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit gefüllten Glasrohr *A* und einem hohlen, mit Luft gefüllten Schwimmer *T* von der Form, Fig. 299, der an dem in die Flüssigkeit untergetauchten Teile eine kleine Oeffnung hat. Steigt der Druck des durch das Rohr *P* zum Manometer geführten Dampfes, so tritt ein Teil des Wassers durch jene Oeffnung in den Schwimmer *T*, und dieser sinkt infolge dessen. Bei abnehmendem Drucke bewirkt die höhere Spannung der Luft im Schwimmer das Austreiben eines entsprechenden Teiles der Flüssigkeit aus demselben und der Schwimmer steigt. Durch die Bewegungen desselben wird also der Druck angezeigt. *H* ist eine am Schwimmer befestigte Scheibe, die zur Führung und als Index für die am Rohr *A* oder neben demselben angebrachte Scala dient (D. P. 42334).

Fig. 299.

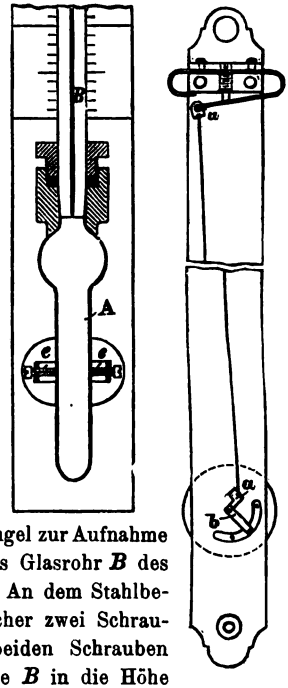


Schnass in Düsseldorf. Nasse Luftpumpe ohne Saugventil (D. P. 39699.)

W. Lambrecht in Göttingen. Feuchtigkeitsmesser. Die zur Einspannung des Haares oder Haarstranges dienenden Metallklemmen *a* (Fig. 300) bewegen sich frei um ihre eigenen Achsen (Haarachsen), so dass bei jeder Bewegung der Kurbel *b* jedes einzelne Haarteilchen beständig in derselben relativen Lage bleibt. Hierdurch werden Krümmungen und Knickungen des Haarstranges bezw. der Einfluss der Federkraft des gekrümmten oder geknickten Haarstranges und die Einwirkung des durch veränderte Luftfeuchtigkeit veränderten Querschnittes desselben auf die Angaben des Hygrometers

verhütet. Die schädlichen Nachwirkungen ungewöhnlicher Trockenheit werden durch Anwendung eines mit dem Haar verbundenen Seidenfadens ausgeglichen, dessen Länge sich nach der Beschaffenheit des Haares richtet und empirisch zu ermitteln ist. Eine Scala der Dunstdruckmaxima auf einem der Empfindlichkeit des Feuchtigkeitsmessers angepassten Thermometer dient zur Bestimmung des Dunstdruckes, der Gewichte der in der Luft vorhandenen Wasserdämpfe nach Cubikmetern, des Sättigungsdeficits und des Thaupunktes. (D. P. 42106).

Fig. 301. Fig. 300. Fig. 302.



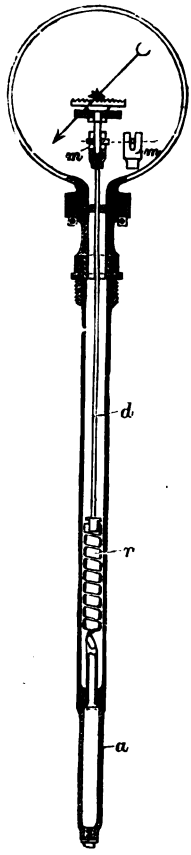
7. Thermometer, Wärmeregulatoren.

Zscheve in Biendorf und Eichhorn in Köthen haben ein Thermometer mit elastischer Metallkugel angegeben. Der aus dünnem Stahlblech hergestellte elastische Behälter *A*, Fig. 301, dient an Stelle der gebräuchlichen Glaskugel zur Aufnahme des Quecksilbers. In denselben ist das Glasrohr *B* des Thermometers luftdicht eingeschliffen. An dem Stahlbehälter *A* ist ein Ring angebracht, welcher zwei Schrauben *e* trägt. Durch Anziehen der beiden Schrauben wird das Quecksilber in dem Glasrohre *B* in die Höhe steigen, beim Oeffnen der Schrauben aber fallen und hierbei eine Luftleere zurücklassen. Alsdann führt man die Gradeinteilung nach vorher bestimmten Angaben aus (D. P. 39249).

Pernet in Berlin bringt ein Hilfsreservoir an Thermometern an. Das Instrument gestattet bei verhältnismässig geringer Länge und grosser Empfindlichkeit Messungen in weiten Temperaturgrenzen, sowie eine strenge Kalibrirung auszuführen und einige von der Ausdehnung des Glases herrührende, wichtige Correctionen unmittelbar zu bestimmen. Zu dem Behufe sind die diesseits und jenseits des Messrohres *M*, Fig. 302, angeordneten Erweiterungen *E E* nebst den zugehörigen, durch die Teilstriche 0, 50, 100, 150 etc. begrenzten Abschnitten der Capillaren so bemessen, dass die dadurch begrenzten Volumina derselben je einem Intervall von 50° entsprechen und gleichzeitig ein dem mittleren, zwischen 100 und 150 gelegenen Teile *W* der Capillare gleiches Volumen besitzen. Durch das am oberen Ende des Thermometers befindliche Hilfsreservoir *B* zur Aufnahme gemessener Flüssigkeiten ist eine Regulirung der letzteren nach Bedürfnis ermöglicht (D. P. 39828).

Bei dem stählernen Flüssigkeits-Thermometer von Steinle & Hartung in Quedlinburg ist an dem der Wärmequelle ausgesetzten Flüssigkeitsbehälter

Fig. 303.



a eine unten hohlcylindrisch gebildete, oben schraubenförmig gewundene Röhrenfeder *r* befestigt, welche an ihrem oberen Ende zur Uebertragung der durch die Expansion der Flüssigkeit bewirkten Drehbewegungen der Feder auf ein Zeigerwerk den mit dem geschlitzten Mitnehmer *m* versehenen Draht *d* trägt (D. P. 39 578).

Um den Einfluss der Temperatur des zwischen dem Messungsorte und dem Ablesungsorte gelegenen Raumes auf die zum Manometer führende Leitung eines Luftthermometers aufzuheben, bringt Knöfler in Leipzig neben derselben eine zweite geschlossene Leitung von gleicher Weite an, die also den gleichen Einflüssen wie die erste Leitung ausgesetzt ist und deren luftförmiger Inhalt auf das Manometer in entgegengesetzter Weise einwirkt (D. P. 40081).

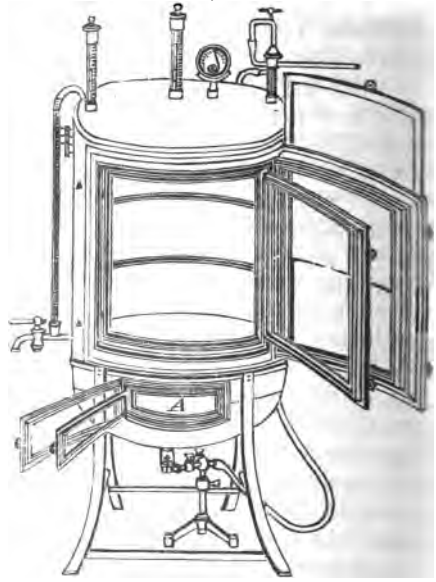
Weytruba in Prag. Metall-Thermometer. (D. P. 39459).

Nippoldt in Frankfurt a. M. Elektrisches Thermometer (D. P. 40789).

Ruhfus u. Dankers in Dortmund. Elektrisches Anzeigewerk für Thermometer. (D. P. 38989 u. 41531).

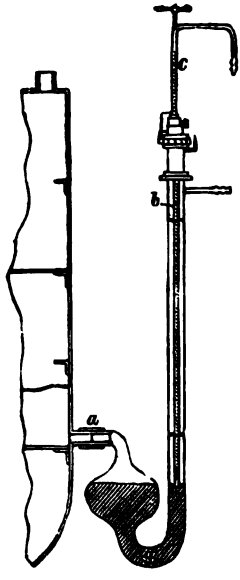
Hermann Rohrbeck in Berlin hat folgenden Wärmeschrank (Thermostat) construirt. Durch Einschaltung einer Gaskammer *A* (Fig. 304) zwischen Arbeitsraum und Wasserraum wird der directe Einfluss der Flamme auf den Boden des Arbeitsraumes vermieden. Auch kann in dieser Kammer zur Mitteilung von Feuchtigkeit Wasser zum Verdunsten gebracht, zur Entziehung von Feuchtigkeit können geeignete Chemikalien in dieselbe gebracht oder Gase durch dieselbe geleitet werden. Die Temperatur

Fig. 304.



wird durch die in der doppelten Wandung befindliche erwärmende Flüssigkeit in der Weise regulirt, dass das verstellbare Gaszuleitungsrohr *c* (Fig. 305) des Regulators *ab*, sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist, durch die Flüssigkeit des Bades, welche in dem Regulator in die Höhe steigt, verschlossen wird. Es kann auch die sich ausdehnende Flüssigkeit des Bades in dem einen Schenkel *a* auf eine zweite, in dessen unterem Teile *g* befindliche Flüssigkeit wirken und diese in dem anderen Schenkel in die Höhe treiben und so das Gaszuleitungsrohr versperren. (D. P. 42137).

Fig. 305.



F. Rassmus in Magdeburg. Wärmeregler für Flüssigkeiten (D. P. 40313 u. 41544).

Um bei Spannungs-Thermometern eine stabile Zeigerstellung und eine möglichst grosse Druckfläche bei kleinem Inhalt der Feder zu erzielen, wendet Kampff in Quedlinburg eine die Spannung auf ein Zeigerwerk übertragende, durch Rohr *l* mit der die thermometrische Flüssigkeit enthaltenden Blase verbundene Feder *q* an, Fig. 306, welche aus zwei in einander gesteckten, gewellten und an ihren Enden durch Kappen *n* und *m* verschlossenen Röhren besteht. (D. P. 42500).

C. Sack in Berlin giebt den (ärztlichen) Thermometern eine Füllung von einem Amalgam von Quecksilber mit $^1/_{10}$ Proc. Silber. Dieses Amalgam leitet angeblich die Wärme besser als reines Quecksilber (D. P. 42629).

Das Metallthermometer der Société Richard Frères in Paris, D. P. 40150, Fig. 307, besteht aus einer Reihe Hohlkörper *M*, deren Inneres mit der atmosphärischen Luft in Verbindung steht. Dieselben sind in einem starken Metallbehälter *A* angeordnet und an dem oberen Deckel desselben befestigt. Sobald sich die Flüssigkeit ausdehnt, wird der letzte Hohlkörper *M* nach oben gedrückt, wodurch der mit dem Boden dieses Hohlkörpers fest verbundene Stift *B* nach und nach aus dem Cylinder hervortritt und in Berührung mit einer kleinen, an dem Steg isolirt angebrachten Contactfeder *C* kommt, an welcher ein Draht einer elektrischen Batterie endigt, während der andere Draht an dem Steg angeordnet ist. Sobald der Contact stattfindet, tritt eine Alarmvorrichtung in Thätigkeit. Versieht man den Stift *B* mit zwei Querstäben, von welchen der eine über und der andere unter der Contactfeder sich befindet, so dient das Thermometer zur Anzeige des Maximums und Minimums einer

Fig. 306.

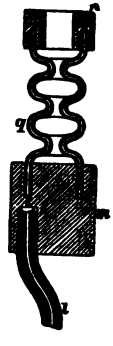
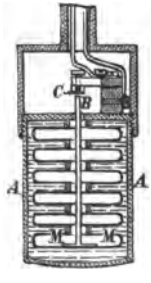


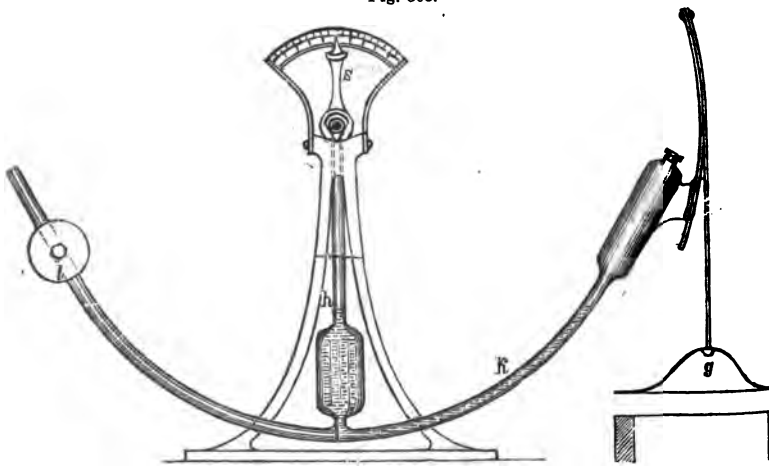
Fig. 307.



Temperatur. Verbindet man den Stift *B* mit irgend einem Hebelsystem, das durch ein Zahnsegment ein einen Zeiger tragendes Getriebe dreht, so erhält man ein Thermometer, das zur beliebigen Temperaturanzeige benutzt werden kann.

Joh. Vaillant in Remscheid. Druckmesser und selbstthätiger Zugregulator. Das Ankerpendel, Fig. 308, ist mit einer Flüssigkeit bis auf eine gewisse Höhe angefüllt und durch das Gewicht *l* bei Atmosphärendruck balancirt. Wenn durch das beim Drehpunkt mündende Rohr eine Drucksteigerung

Fig. 308.

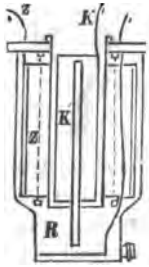


eintritt, so wird die Flüssigkeit in *h* niedergedrückt und in *k* gehoben. Hierdurch wird eine Linksbewegung des Pendels oder Ankers erfolgen und folglich Zeiger *s* entsprechend von seiner Nullstellung ausschlagen und die Glocke *g* auf den Zugcanal niedergelassen, so dass die Zugdurchgangsöffnung verringert wird (D. P. 40850).

8. Galvanische Elemente u. dgl.

Lütcke in Berlin bringt in Kupfersulfatelementen zwischen der die Kupferelektrode *K* enthaltenden porösen Zelle und der Zinkelektrode *Z* eine punktirt angedeutete Zwischenwand aus durchlässigem Material, z. B. Gewebe, Gaze, Mousselin, an. Dadurch wird die Anlegung von Zinkschlamm an die poröse Zelle verhindert, und derselbe kann in den Raum *R* herabfallen (D. P. 42534).

Fig. 309.

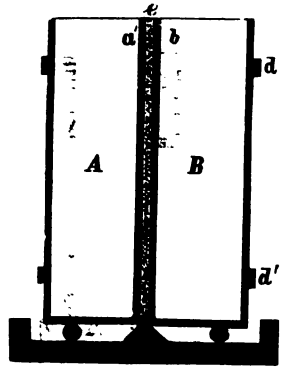


The Primary Battery Company in London stellt Polplatten für galvanische und secundäre Batterien aus solchen Bleiverbindungen her, welche durch Elektrolyse in Bleisuperoxyd oder schwammiges Blei übergeführt werden. Eine teigige Masse von Bleioxyd (Bleiglätte) wird mit einem

Ammoniaksalze, dessen Säure mit Blei ein unlösliches Salz bildet, angerührt (D. P. 39391).

Um bei zweizelligen Elementen die Diffusion der Flüssigkeiten aus der einen in die andere Zelle zu verhüten, stellt O. Behrend in Frankfurt a. M. die Zellen *A* und *B*, deren einander zugekehrte Wände porös sind, so neben einander, dass zwischen ihren porösen Wänden *a* und *b* ein freier Raum *e* bleibt, welcher mit Asbest, Sand oder einem anderen porösen indifferenten Stoffe gefüllt und nach unten offen ist. Die aus den Zellen *a* und *b* austretenden Flüssigkeiten sickern durch den porösen Körper im Zwischenraum *e* nach unten und werden in dem Sammelbehälter *K*, in welchem die Zellen auf Glasstäben ruhen, aufgefangen, und von hier aus abgeführte Bänder *d d*¹ halten die Zellen zusammen (D. P. 38315).

Fig. 310.

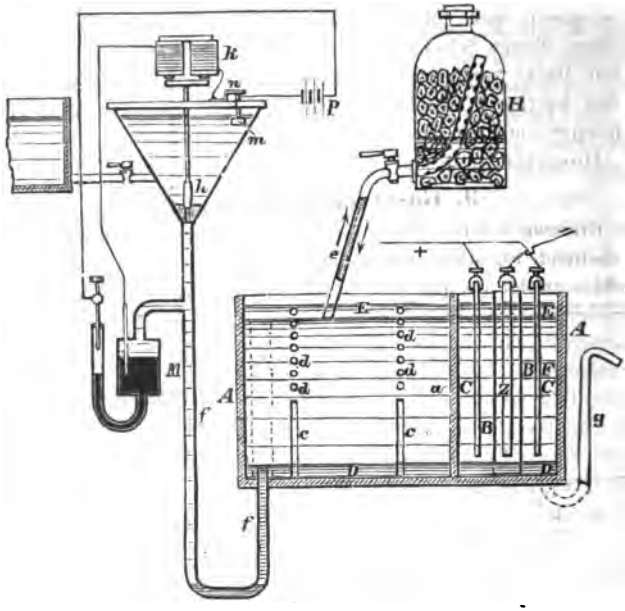


Ein von Orazio Lugo in New-York angegebenes constantes galvanisches Element besteht aus Kohle — Kupferchlorid — Zink — Alkali. Damit die Oberfläche des negativen Kohlepols durch Kupferabscheidung nicht verändert werde, kommt freie Salzsäure in die beckenförmig gestaltete Kohleelektrode. Das Kupfer wird dann wieder in Chlorid umgewandelt, und Chlor gelangt auch an das Zink, wodurch die Wirkung des Elements constant erhalten werden soll (D. P. 39313). Nach D. P. 42609 werden Salzsäure und Kupferchlorid ersetzt durch Salpetersäure und Kupfernitrat oder Schwefelsäure und Kupfersulfat.

Die automatische primäre Batterie von O'Keenan in St. Cloud besteht aus einem Trog *A* (Fig. 311), welcher durch Scheidewände *a* in mehrere Fächer geteilt ist, von denen jedes die zu einem Element gehörenden Elektroden *C Z* und die erregenden Flüssigkeiten aufnimmt und mit einer zur Zu- bezw. Abführung der Flüssigkeiten dienenden Kammer oder einem Längscanal *G* durch Schlitze *c* und Löcher *d* in Verbindung steht. Die Fächer und der Canal enthalten von unten nach oben über einander geschichtet, eine Zinkvitriollösung *D*, eine Kupfervitriollösung *F* und reines Wasser *E*. Die Zinkelektroden *Z* sind in porösen Zellen *B* angeordnet, welche oben und unten durchlöchert sind, um das untere und das obere Ende der porösen Zellen mit der untersten und der obersten Flüssigkeitsschicht in den Fächern des Troges in Verbindung zu setzen. Die automatische Speisung mit Kupfervitriol erfolgt durch ein geneigtes Rohr *e*, welches zu einem hochstehenden, geschlossenen Kupfervitriolkrystalle und eine gesättigte Lösung dieses Salzes enthaltenden Gefäss *H* führt und zugleich als Leitung für die herabsteigende Kupfervitriollösung und das aufwärts steigende reine Wasser dient. Der automatische Auslass der Zinkvitriollösung findet durch das heberartig ge-

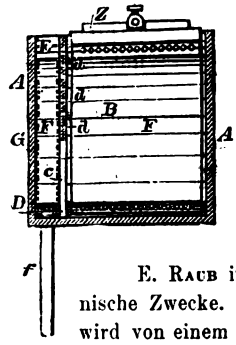
bogene Rohr *g* statt, sobald diese ein gewisses Niveau überschreitet. Reines Wasser wird automatisch zugeführt durch ein Rohr *f* mit zwei ungleich

Fig. 311.



langen Schenkeln, in welchem durch die Druckdifferenz der Flüssigkeitssäulen in gewissen Augenblicken eine Verschiebung der einen Säule bezw. der Quecksilbersäule eines Manometers *M* veranlasst wird. Dadurch wird der Stromkreis einer Batterie *P* geschlossen, in welchen ein Elektromagnet *k* eingeschaltet ist, der ein Wasserzuflussventil *h* öffnet. Die Ausflussmenge des Wassers kann durch einen Schwimmer *m* bestimmt werden, welcher so angeordnet ist, dass er, sobald das Wasser bis zu einem gewissen Punkte sinkt, den Stromkreis bei *n* unterbricht, sodass das Ventil von dem Elektromagneten abfällt und das Speiserohr schliesst (D. P. 41561).

Fig. 312.



E. Raub in Berlin. Thermoelektrische Batterie für technische Zwecke. Die Wärmezufuhr zu den zu erhitzenden Contacten wird von einem aus Heizringen gebildeten Heizraum bewirkt, während die Wärmeabführung von mit den Elementen isolirt in Verbindung gebrachten Luftcanälen auf die Weise bewirkt wird, dass die äussere kalte Luft gezwungen wird, die einzelnen Elemente bis an die warmen Contactstellen hin zu bestreichen. (D. P. 42253).

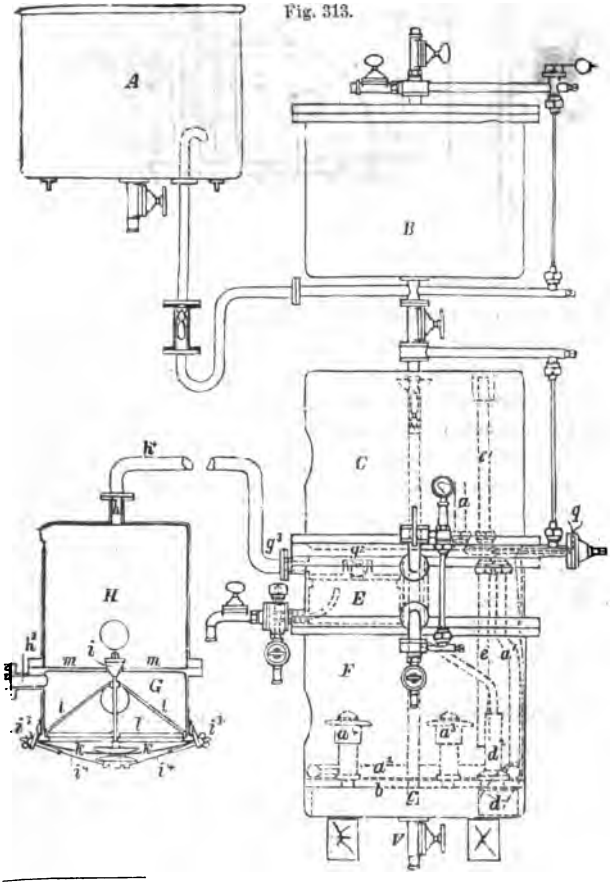
Barbier und Leclanché in Paris stellen eine depolarisirende Masse dadurch her, dass dem harzigen Bindemittel (Pech, Harz) für die depolarisirenden Stoffe (Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, und Kupferoxyd) eine geringe Menge Schwefel beigemischt wird. Das Gemisch wird zu einer compacten Masse vereinigt und dann allmälig bis auf 350° C. erhitzt, wodurch das harzige Bindemittel in einen dem vulcanisirten Kautschuk ähnlichen Körper umgewandelt wird. (D. P. 40629).

C. Hoepfner in Berlin. Galvanische Batterie. (D. P. 38612).

9. Gaserzeugungsapparate.

R. Richter in Halle a. S. Gasapparat.[1]) Die zur Entwicklung der betr. Gasart dienende Substanz ruht auf dem Siebboden *b* des Entwicklers *F*; der Säurezufluss erfolgt aus dem Mischgefäss *A* durch Vorratsgefäss *B* und Säuregefäss *C* mittelst des Rohres *a*, welches zunächst aus dem Apparat heraustritt, in Form eines Schlangenrohres einen Vorwärmer durchläuft und als Rohr $a^6 a^1$ wieder in den Apparat eintritt. Das Rohr a^1 endigt im Entwickler *F* oberhalb des Siebbodens in ein daselbst gelagertes Ringrohr a^2, welches wieder mit den Säureausflussstutzen a^3 a^4 und a^5 communicirt. Durch die letzteren fliesst

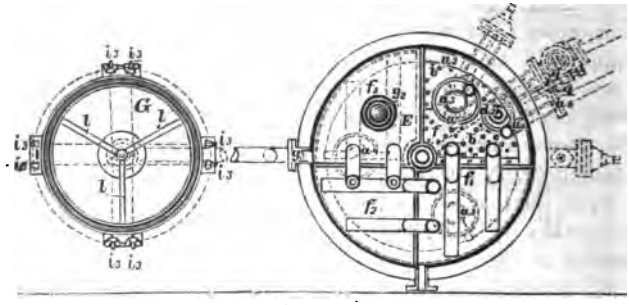
Fig. 313.



[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 547.

die vorgewärmte Säure auf die auf dem Siebboden gelagerte Entwicklungssubstanz, z. B. Eisendrehspäne u. s. w. Zwischen dem Säuregefäss C und dem Entwickler F ist der die vier Kammern $f, f^1 f^2$ und f^3 bildende Kammercylinder E angeordnet. Die Kammer f ist nach unten, dem Entwickler F zu, offen, sodass das hier entwickelte Gas nach f und von dort durch Rohrverbindungen in die Waschkammern f^1 und f^2 und dann in die Trockenkammer f^3 gelangt. Durch das Kugelventil g^2 der Leitung g^1 und durch Rohr h^4 tritt das Gas in den Gasdruckregulator HG ein, dessen Abflussventil i im Boden m durch die Gummimembran k nebst Führung l gehoben und gesenkt wird. Die Regulirung des Druckes dieser Membran erfolgt durch Anziehen der Federn i^4 mittelst der Schrauben c^3; durch Rohr

Fig. 314.



h^3 wird das Gas seiner Verwendungsstelle zugeführt. Rohr o und Rohr e^1 dienen zur Druckausgleichung zwischen dem Entwickler F und dem Säuregefäss C. Die unter der Haube d^2 in schräger Lage unter dem Siebboden b des Entwicklers F angebrachten Elektroden d setzen ein Läutewerk q in Alarm, wenn durch starken Ueberdruck in C die Luft in der Haube d^2 durch die Säureflüssigkeit soweit zusammengedrückt wird, dass die Flüssigkeit den Strom zwischen den beiden Elektroden d schliesst. Das stärkere Signal des Läutewerkes giebt die Notwendigkeit der Druckausgleichung zwischen den Gefässen C und F zu erkennen, während das schwächere Signal den Zeitpunkt markirt, zu welchem die Zuführung frischer Säureflüssigkeit aus B bezw. A nach C und ein teilweises Ablassen der unter dem Zwischenboden b angesammelten verbrauchten Säureflüssigkeit durch Ventil v vorzunehmen ist. (D. P. 41980).

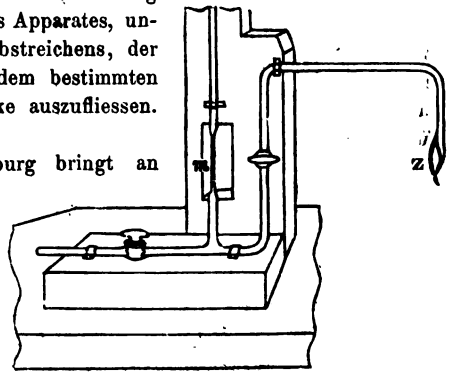
10. Analystische und optische Apparate.

Ein von C. Gerhardt in Bonn angegebener Glashahnverschluss für Büretten besteht aus zwei Röhren, welche quer zur Rohrrichtung mit auf einander geschliffenen und mit je einer Oeffnung versehenen ebenen Glasplatten ausgerüstet sind, die behufs Erzielung eines vollkommenen Verschlusses durch Federn an einander gedrückt werden. Durch eine geringe Drehung werden die Oeffnungen der Glasplatten auf einander gebracht, so

dass die Flüssigkeit in vollem Stral oder in einzelnen Tropfen ausfliessen kann. (D. P. 43090).

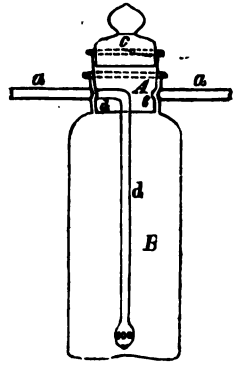
Derselbe bringt an Pipetten einen heberartigen Auslauf mit Glaszunge *Z* an und ermöglicht dadurch eine völlige Gleichheit des hängenbleibenden Tropfens. Die Hebervorrichtung gestattet bei richtiger Lage des Apparates, unabhängig von der Art des Abstreichens, der Flüssigkeitssäule nur bis zu dem bestimmten Punkt *m* der Einstellungsmarke auszufliessen. (D. P. 41515)

Fig. 315.



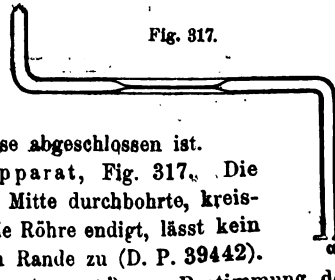
E. Spandau in Magdeburg bringt an Aräometer-Spindeln einen Schraubengang am oberen Hohlkörper an. Dadurch wird die Spindel in eine langsam drehende Bewegung versetzt, und eine Berührung derselben vor der Beobachtung ist nicht erforderlich (D. P. 40991).

Fig. 316.



Ferd. Friedrichs in Stützerbach. Absorptionsflasche. (D. P. 39900). Das cylindrische Mittelstück *A* trägt in der Mitte das eingeschmolzene Rohr *d*; gerade gegenüber befindet sich die Durchbohrung *e*. Die eigentliche Flasche *B* besitzt an ihrem Halse zwei Durchbohrungen, an welche Glasrohre *a a* angeschmolzen sind. Das Mittelstück *A* ist so in die Glasflasche *B* eingeschliffen, dass die Oeffnungen des ersteren genau auf die Halsdurchbohrungen bezw. Rohransätze *a* passen. Ferner ist der Glasstopfen *c* in das Mittelstück *A* eingeschliffen. Bei eingesetztem Mittelstück *A* und Stopfen *c* streicht das Gas durch Rohr *d*, durch die in *B* befindliche Absorptionsflüssigkeit und verlässt durch Oeffnung *e* und Rohr *a* Mittelstück und Flasche. Soll die Flasche ausser Dienst gesetzt werden, so wird das Mittelstück um 90° gedreht, wodurch die Flüssigkeit in der Flasche gegen äussere Einflüsse abgeschlossen ist.

Fig. 317.



J. Traube in Hannover. Tropfapparat, Fig. 317. Die nach oben konisch zulaufende und in der Mitte durchbohrte, kreisförmige dünne Glasscheibe *a*, in welche die Röhre endigt, lässt kein Hinaufziehen der Flüssigkeit am seitlichen Rande zu (D. P. 39442).

Fr. Lux in Ludwigshafen hat seinen Apparat[1]) zur Bestimmung des

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 549.

spec. Gew., des Druckes und der Bestandteile von Gasen, sowie des spec. Gew. von Flüssigkeiten verändert. Die continuirliche Bestimmung eines Bestandteils oder mehrerer Bestandteile eines Gasgemenges wird mittelst einer Anzahl der zu bestimmenden Bestandteile gleichen Anzahl Waagen ermöglicht, während mit den früher angegebenen Einrichtungen für diese Bestimmung stets eine Hebelwaage mehr nötig ist. Das zu untersuchende Gasgemenge tritt durch Schlauch *G* und Rohr *C* zunächst in das Gefäss *A*, durchströmt dasselbe, um bei *E* durch Schlauch *H* auszutreten und durch ein Absorptionsgefäss von einem Bestandteil befreit zu werden. Aus dem Absorptionsgefäss strömt das Gas in den Schlauch *O* und Rohr *N*, gelangt in das Wägegefäss *B* und verursacht einen entsprechenden Ausschlag des Zeigers *E*, worauf es durch die Leitung *M L* wieder austritt und aus einem weiteren Absorptionsgefäss in eine zweite Hebelwaage eintritt.

Fig. 318.

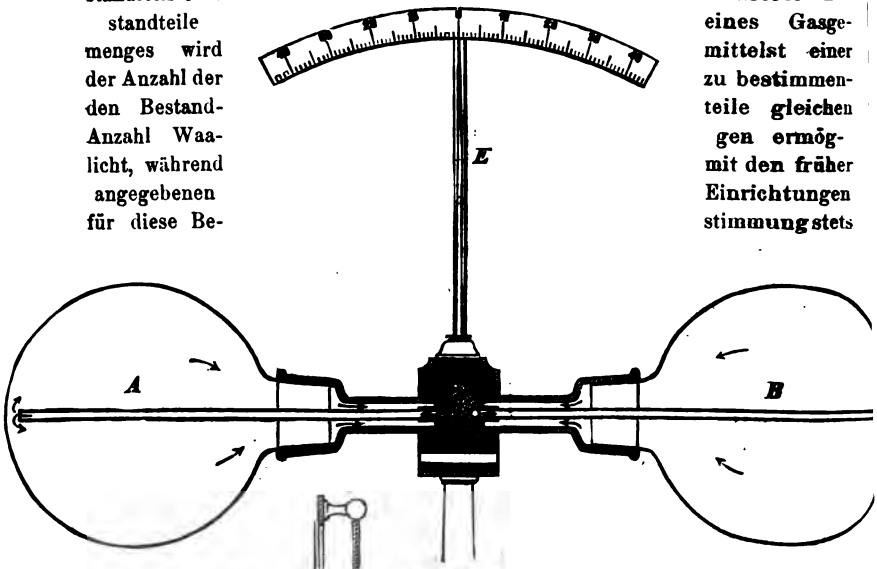
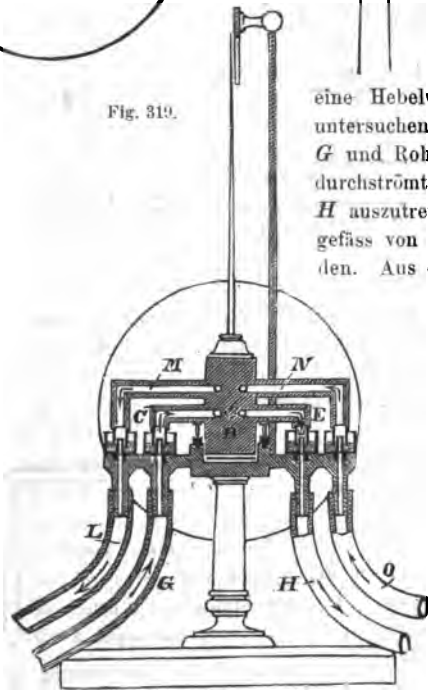


Fig. 319.



Jähns in Köln. Apparat zur Messung der Cohäsionskraft von Flüssigkeiten. Die Cohäsionskraft wird nach der Kraft bestimmt, die notwendig ist, um

eine an der Oberfläche der Flüssigkeit adhärirende Scheibe von derselben abzureissen. Diese Scheibe wird durch den metallenen Hohlkörper *g* gebildet. Im Behälter *u* befindet sich die Prüfungsflüssigkeit. Zur Messung der zum Abreissen von *g* erforderlichen Zugkraft ist eine Neigungswaage angewendet, die durch eine auf ihrer Drehachse *a* befindliche Schnurrolle *b* und einen um dieselbe geschlungenen Faden *l* mit *g* in Verbindung steht. *i* ist das den Schwerpunkt der Waage festlegende Gewicht, *z* der Zeiger der Waage. Bei der Prüfung bringt man zunächst die Scheibe *g* in Berührung mit der Flüssigkeit und senkt hierauf, indem man die als Handrädchen *m* ausgebildete Mutter der Schraube *r* dreht, das auf dem Tisch *p* stehende Gefäss *u* unter Beobachtung des Zeigerstandes so lange, bis *g* abreist, *k* ist eine Heizvorrichtung, *t* ein Thermometer (D. P. 39246).

Fig. 320.

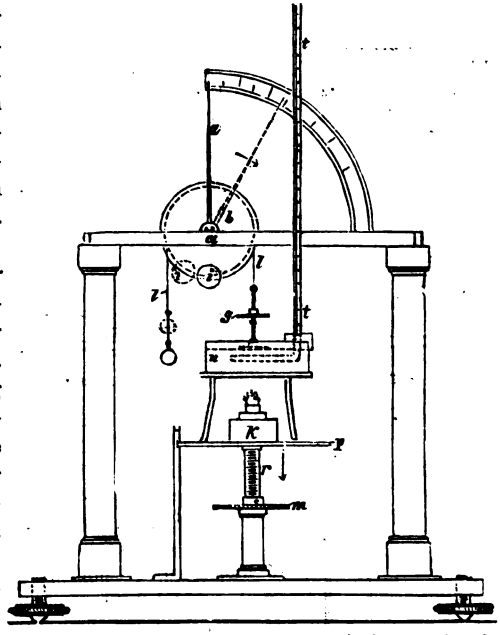
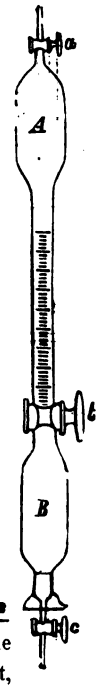


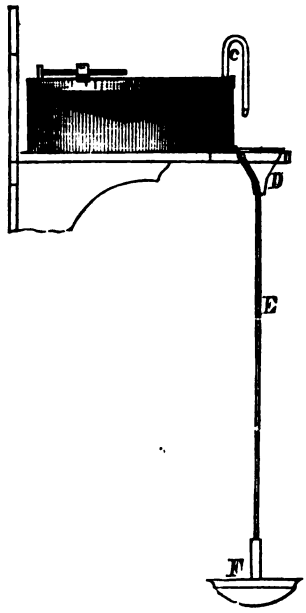
Fig. 321.



Bruno Franke in Berlin. Gasbürette, Fig. 321. Nachdem man den Messraum *A* mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt hat, schliesst man Hahn *a* und nach Ausschalten der Gasleitung auch Hahn *b*. Hierauf wird der Raum *B* mit der betreffenden Absorptionsflüssigkeit angefüllt und der Hahn *c* geschlossen. Oeffnet man nun den Hahn *b*, so wird die Flüssigkeit nach *A* fliessen und das Gas nach *B* wandern. Nach gutem Durchschütteln lässt man die Flüssigkeit wieder in den Raum *B* laufen, schliesst den Hahn *b*, giesst die Absorptionsflüssigkeit aus *B* aus und füllt diesen Raum mit Wasser. Taucht man nun die Bürette bei geöffnetem Hahn *c* soweit in Wasser ein, bis dasselbe innen und aussen gleich hoch steht, so wird man, weil das ursprüngliche Gasvolumen unter dem gewöhnlichen Luftdruck abgeschlossen wurde, an der Scala direct die Volumenprocente des absorbirten Gases ablesen können (D. P. 39595).

A. Wolpert in Nürnberg. Apparat zur Erkennung des Kohlensäuregehaltes der Luft, Fig. 322. Cylinder *A* ist mit verdünnter, durch Phenolphtalein rot gefärbter Sodalösung gefüllt. Darin liegt der Schwimmer *B*. An diesem ist das Capillarröhrchen *c* befestigt, durch welches die Flüssigkeit tropfenweise in den Trichter *D* und durch die Schnur *E* in das Gefäss *F* gelangt. Bei ganz reiner Luft ist die Schnur der ganzen Länge nach durch die Flüssigkeit rot gefärbt, bei schlechterer Luft ist sie nur in gewisser Tiefe unter dem Trichter rot, im übrigen weiss. Die Grenze zwischen Rot und Weiss rückt um so höher, je mehr Kohlensäure die Luft enthält. Zu dem Apparat gehört eine empirisch festgestellte Scala (D. P. 39382).

Fig. 322.



S. Elster in Berlin empfiehlt für Lichtmessungen Vergleichskörper, welche aus zwei parallelepipedischen Stücken eines homogenen durchscheinenden Materials, wie Wachs, Stearin, Glycerin u. s. w. bestehen. Dieselben verbreiten auffallendes Licht gleichmässig durch ihr Inneres. Zwischen die breiten Flächen der beiden Stücke ist ein undurchsichtiges spiegelndes Metallblatt eingelegt. Die Lichtquellen werfen nun ihr Licht rechts und links auf die breite Seite der Hälften des Blockes und erhellen je nach ihren Lichtstärken die Hälften verschieden. Der Beobachter sieht senkrecht zur Richtung der Lichtstralen auf die nebeneinander stehenden schmalen Seiten der Stücke. Letztere zeigen nur dann gleiche Helligkeit, wenn die Breitseiten gleiche Beleuchtung haben (D. P. 42960).

Perry in Norwood und Groesbeck in Cincinnati. Elektrischer Apparat zum Anzeigen von Grubengas und anderen flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Die Erfinder verwenden Palladium zum Schliessen des den Alarmapparat enthaltenden normal offenen Stromkreises, wobei die Thatsachen benutzt sind: 1. dass Palladium in metallischem Zustande grosse Mengen von Wasserstoff und gasförmigen Kohlenwasserstoffen verschluckt und dabei sein Volumen vermehrt; 2. dass das die Elektricität nicht leitende Palladiumoxyd sich bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Wasserstoff und gasförmigen Kohlenwasserstoffen zu Metall reducirt, welches die Elektricität gut leitet; 3. dass sich palladinisirte Holzkohle in Gegenwart von Wasserstoff

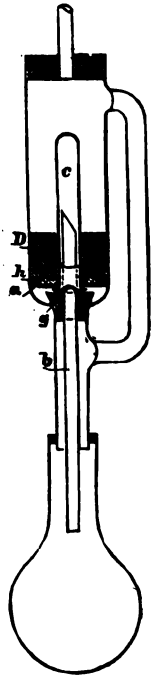
oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen erhitzt (Schliessung des Stromes mit Hilfe einer Thermobatterie). (D. P. 40739.)

Jos. Wilson Swan in London. Elektrischer Apparat zum Prüfen der Luft auf die Gegenwart von Grubengas und anderen verbrennlichen Gasen und Dämpfen (D. P. 40989 und 41407).

Thom. Shaw, Vorrichtung zum selbstthätigen Anzeigen von explodirbaren Grubengasen (D. P. 41836).

Dessendier in Roanne, Loire, hat ein Chlorknallgasphotometer construirt, bei welchem die Lichtstärke durch die Absorption der Salzsäure gemessen wird, welche durch die Wirkung des durch einen Spalt auf das in einer Röhre befindliche Gemisch von Chlor un Wasserstoff gemessen wird (D. P. 40996).

Fig. 323.



Schmidt & Haensch in Berlin. Extractions-Apparat, Fig. 323. In den Stopfen *g* des Apparates befindet sich ein oben schräg abgeschnittenes, verschiebbares Abtropfrohr *b*, welches capillarisch umschlossen ist von dem oben geschlossenen Steigrohr *c*. Letzteres liegt mit kleinen Auskröpfungen auf dem Stopfen *g* auf und trägt hier eine fein durchlochte Scheibe *a* mit darauf befindlicher Filzscheibe *h*, auf welcher die zu extrahirende Substanz *D* ruht. Durch diese Anordnung wird die ganze Substanz stets unter Flüssigkeit gehalten (D. P. 42753).

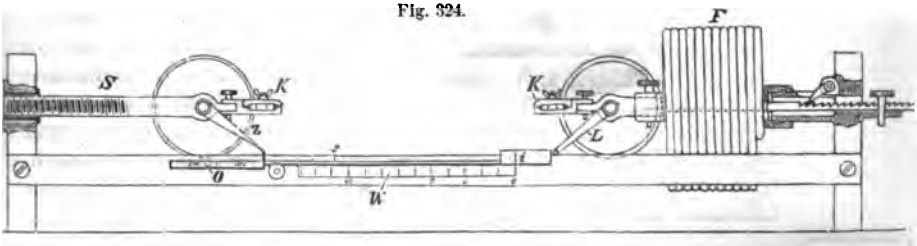
Verschiedene Apparate.

Tropfenzähler sind construirt worden von Prenger in Leipzig (D. P. 39819), Hirdes in Bremen (D. P. 4956), J. Traube in Hannover (D. P. 40277).

Emmericher Maschinen-Fabrik und Eisen-Giesserei van Gülpen, Lensing und von Gimborn in Emmerich. Vorrichtung an Röstapparaten zur Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Rösten (D. P. 43027).

Um gleichzeitig Zugkraft und Dehnung, besonders bei Papieruntersuchungen, ablesen zu können, hat A. Wendler in Berlin folgende Anordnung getroffen. Das Prüfstück wird mittelst der Klemmen *K* zwischen der

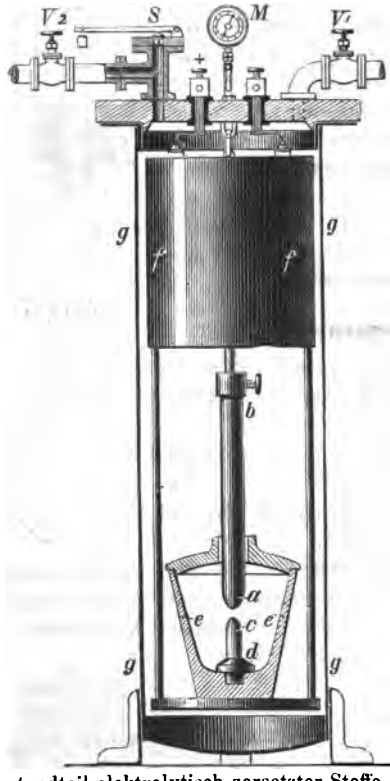
Fig. 324.



die Zugkraft messenden Feder F und Anspannvorrichtung S eingespannt. Mit der Feder F ist ein Arm L verbunden, der bei der Ausdehnung der ersteren den mit einer Scala o und mit einem Index i versehenen Stab s verschiebt. Zur Scala o gehört der mit der Anspannvorrichtung fest verbundene Zeiger z. Es ist also die Grösse der Verschiebung des Stabes s, welche durch die am Gestell angebrachte Scala W bestimmt wird, ein Maass für die angewendete Zugkraft und die Relativbewegung zwischen Anspannvorrichtung (bezw. Zeiger z), und Scala o ein Maass für die Dehnung (D. P. 39189).

Menges im Haag. Reduction oder Dissociation von Verbindungen mittelst elektrischer Glühhitze. Die Verbindungen, namentlich Metalloxyde, Carbonate, Phosphate, Borate oder Silicate, werden unter Hinzufügung eines geeigneten Elektricitätsleiters, wie Kohle bezw. eines geeigneten Bindemittels in feste zusammenhängende, die Elektricität leitende Körper von passender Form, Stäbe, gepresst und wie die Kohlenelektroden einer elektrischen Lampe, jedoch unter Luftabschluss, durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht. Die eine dieser Elektroden cd steht fest und ist in dem Tiegel e befestigt, während die zweite Elektrode ab durch den im Kasten f befindlichen motorischen Mechanismus der ersten Elektrode continuirlich, wie bei den elektrischen Bogenlampen genähert wird. Soll die Reduction oder Dissociation unter Druck bewirkt werden, so wird der ganze Apparat in einen verschlossenen Kessel g eingesetzt, der mit den nöthigen Armaturen, Sicherheitsventil S, Manometer M, Ein- und Auslassen V_1 und V_2 der Gase, versehen ist. (D. P. 40354).

Fig. 325.



L. Wollheim in Wien hat folgenden Apparat zur Trennung nicht elektrolysirter Stoffe von einem Bestandteil elektrolytisch zersetzter Stoffe in Lösungen angegeben (D. P. 41714). Zur Trennung gelöst bleibender Ionen von gelöst bleibenden Nichtelektrolyten, wenn dieselben wegen der Verschiedenheit ihrer Menge und ihrer Löslichkeit nur von einer ungleich grossen Menge des Lösungsmittels aufge-

nommen werden können, wird der einen und der anderen Elektrodenseite eine entsprechend verschieden grosse Menge des gemeinsamen Lösungsmittels zugeführt. Dies geschieht in der Weise, dass die zu zerlegende Flüssigkeit continuirlich in ein Reservoir *A* mit zwei Abflusscanälen *a* und a^1 von verschieden grosser Austrittsöffnung geleitet wird. Zunächst der Abzweigungsstelle dieser Canäle vom Reservoir sind die Elektroden *m* und *n* angebracht. Um die elektrolytische Zerlegung unter beliebigem hydrostatischen Druck vornehmen zu können, ist an dem Reservoir *A* ein Ueberfallrohr *D* angebracht, an welchem sich eine Reihe von Niveauhähnen $d^1 d^2 d^3 \ldots$ befindet. Der gewünschten Niveauhöhe entsprechend, wird

Fig. 326.

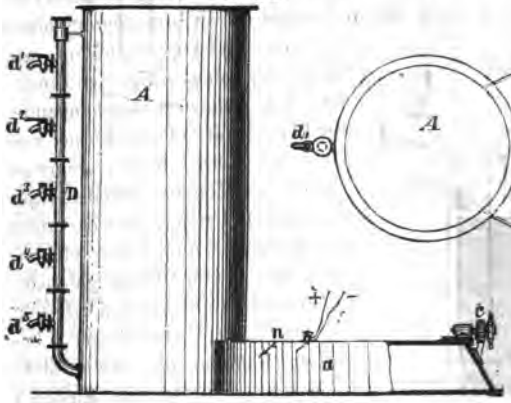
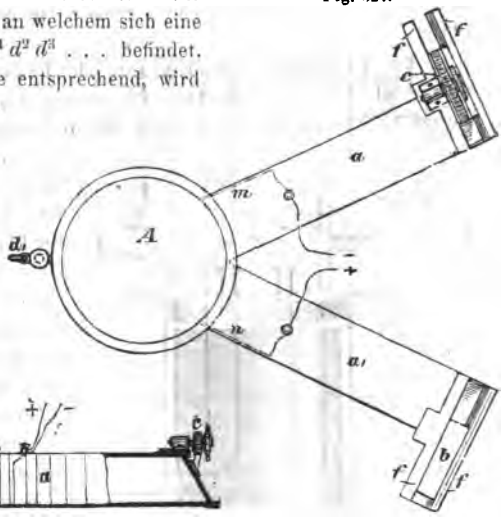


Fig. 327.

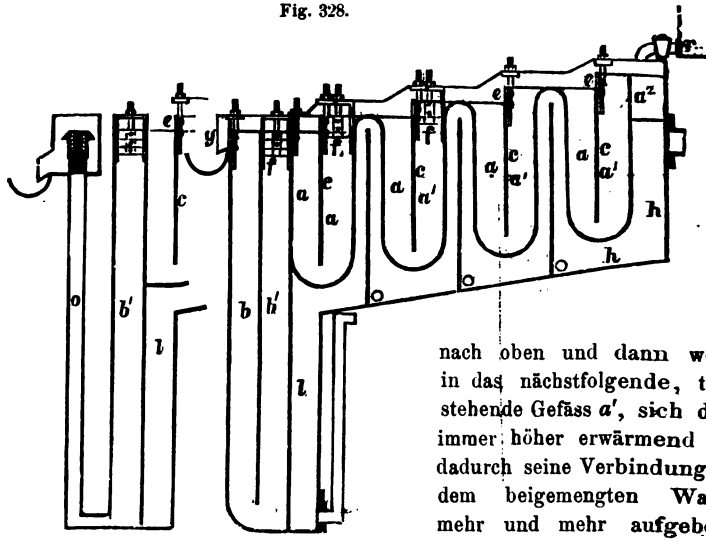


einer dieser Hähne geöffnet, sodass bei continuirlicher Speisung des Reservoirs *A* der Druck an den Ausflussöffnungen der Abflusscanäle *a* und a^1 constant bleibt. Um mittelst eines und desselben Apparates verschiedene Gemenge oder Verbindungen zerlegen, sowie auch um den während der Arbeit ebenfalls eintretenden Veränderungen Rechnung tragen zu können, ist an einer oder an beiden Ausflussöffnungen ein Schieber angebracht. Ein solcher Schieber *b* läuft oben und unten in einem Falz *f* und lässt sich mittelst des Getriebes *c*, Zahnstange und Handrad verschieben, sodass man die Ausflussöffnungen der Canäle *a* und a_1 nach Belieben vergrössern und verkleinern kann. Nach Angabe der Patentschrift eignet sich der Apparat beispielsweise zur Trennung von Zucker und Aetzkali.

O. Ruppert in Hamme wendet zur Abscheidung leichtflüchtiger Bestandteile aus Flüssigkeiten, z. B. zur Trennung des Teeres vom Gaswasser, eine Reihe verschieden tief stehender niedriger Heizgefässe *a a'*, welche mit den stellbaren Scheidewänden *e* versehen sind, und ein hohes Absatzgefäss *b b'* an. Aus dem Reservoir *r* fliesst der mit Gaswasser gemengte Teer durch den Hahn in ein kleines Vorbassin a^2, in welchem die Bewegung des einlaufenden Teerstromes aufgehoben wird. Der Teer läuft

dann in das höchststehende Gefäss a' und wärmt sich durch den in der Ummantelung h befindlichen Dampf langsam an. Da die leichteren, nicht innig gemengten Wasserteilchen den Weg nach unten unter die Mittelwand hin nach a nicht mitmachen können, so bleiben diese in a' an der Oberfläche und laufen über e nach a und von da nach dem nächsten, tieferstehenden Gefäss. Der schwere Teer sinkt nach unten in a', steigt in a langsam wieder

Fig. 328.



nach oben und dann weiter in das nächstfolgende, tiefer stehende Gefäss a', sich dabei immer höher erwärmend und dadurch seine Verbindung mit dem beigemengten Wasser mehr und mehr aufgebend. Das vom Teer abgeschiedene Wasser wird, wenn es einmal die Oberfläche erreicht hat, an dieser bleiben; deshalb muss es in den tiefer stehenden Gefässen a' seitlich abgezogen werden durch f. In dieser Art setzt der Teer seinen Weg bis in das Ruhegefäss fort; das Condensationswasser in l bringt und hält ihn auf einer niederen Temperatur. Indem er langsam in b' herabsinkt, kann er die letzten Reste an Wasser ausscheiden; der von Wasser befreite Teer läuft bei genügender Ansammlung zuletzt bei g oder durch die Kappe o in Rinnen ab (D. P. 40204).

E. Bohlig in Eisenach und O. Heyne in Leipzig. Apparat zur Abscheidung aller Luftarten und von kohlensaurer Magnesia aus Speisewässern, welche mit kaustischer Magnesia oder basisch kohlensaurer Magnesia gereinigt worden sind (D. P. 39181).

Reymond in La Motte du Caire, Frankreich. Vorrichtung zum Heben von Flüssigkeiten (D. P. 40170).

XLIII. Bücherschau.

I. Physik.

Aveling, F. W., an Elementary Treatise on Light and Heat. 8°, 161 p. London, Relfe. sh. 3,6.

Bayan, A., Note sur le prix de revient de l'éclairage électrique dans quelques établissements. 8°. 40 S. Nancy.

Berson, G., Cours de physique (2 année) 176 p. avec fig. Paris, Quantin.

Bertrand, J., Thermodynamique. In 8°, XVIII und 294 p. avec. figures. Paris, Gauthier-Villars. fr. 10.

Boltzmann, L., Ueber die zum theoretischen Beweise des Avogadro'schen Gesetzes erforderlichen Voraussetzungen. gr. 8°, 31 S. mit 3 Holzschn. Wien, Gerold's Sohn.

Bouant, E., Cours de physique et de chimie. 2 année. 2 édit. 589 p. Paris, Delalain frères. fr. 4.

Clausius, R., die mechanische Wärmetheorie. 3. Aufl. 1 Bd. gr. 8°, XXIV, 644 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. ℳ 8.

Clausius, Théorie mécanique de la chaleur, deuxième édition, par *F. Folie* et *E. Ronkar*. Tome 1 er: Développement des formules qui se deduisent des deux principes fondamentaux, avec differentes applications. In 8°, 497 p. Mons, H. Monceaux. fr. 10.

Colson, R., Traité élémentaire d'électricité, avec les principales applications 2 edition. XIV, 220 p. avec fig. Paris, Gauthier-Villars. fr. 3,75.

Czyrniański, E., ein Beitrag zur chemisch-physikalischen Theorie. gr. 8°, 20 S. Krakau, Friedlein. ℳ 1.

Daguin, P. A., Traité élémentaire de physique théorique et expérimentale, avec les applications à la météorologie et aux arts industriels. 4 édit. 3 vol. In 8°. Paris, Delagrave.

Duclaux, S., La Science populaire. Physique expérimentale, la Chaleur et les Machines à vapeur: In 4°, 303 p. avec grav. Limoges, Ardant et Co.

Everett, M. A., physikalische Einheiten und Constanten. gr. 8°. (VII. 126 S.) Leipzig, Barth. ℳ 3.

Fein, F. W., elektrische Apparate, Maschinen und Einrichtungen. gr. 8°, XII, 392 S. mit Holzschnitten. Stuttgart, Hoffmann. ℳ 8.

Fernet, R., Cours de physique. Première partie: Pesanteur, Hydrostatique, Chaleur: avec 159 figures. Nouvelle édition, 240 p. Paris, G. Masson.

Ferrini, R., Trattato di fisica elem. ad uso delle Scuole second. 2ª ediz. 898 p. con 495 inc. Milano, Vallardi. L. 6.

Forbes, G., A Course of Lectures on Electricity, delivered before the Society of Arts. Post 8°, p. 162. Longmans. sh. 5.

Fournier, G., Terminologie électrique, vocabulaire français-anglais-allemand des termes employés en électricité; suivi d'une bibliographie des ouvrages sur l'électricité et ses applications parus depuis 1870 jusqu'à ce jour. 16°, 64 p. Paris, Tignol.

Focillon, A., Expériences et instruments de physique. 8°, 215 p. avec 80 fig. Tours, Mame et fils.

Fröhlich, O., Handbuch der Elektricität und des Magnetismus. Für Techniker bearbeitet. 2. Aufl. gr. 8°, XIV, 508 S. mit Holzschn. und 2 Taf. Berlin, Springer. ℳ 15.

Ganot, A., Cours de physique purement expérimentale et sans mathématiques. 9 édit. refondue et rédigée par *G. Maneuvrier*. 18°, 699 p. avec 580 grav. et 2 planches coloriées. Paris, Hachette et Co. fr. 6,50.

Gantzer, R., Leitfaden für den physikalischen Unterricht an höheren Lehranstalten. 2. Aufl. gr. 8°, VIII, 398 S. mit Illustr. Berlin, Weidmann'sche Buchh. *M* 4.

Glaser De Cew, G., die Construction der magnetelektrischen und dynamoelektrischen Maschinen. 5. Aufl. Bearbeitet von F. Auerbach. 8°. XV. 253 S. mit Illustr. Wien, Hartleben. Elektrotechnische Bibliothek. 1 Bd. *M* 3.

Glazebrook, R. T. und *W. N. Shaw*, Einführung in das physikalische Prakticum. Deutsch herausgegeben von *W. Schloesser*. 86 Fig. 8°, (XV, 462 S.) Leipzig, Quandt & Händel. *M* 7,50.

Graetz, L., Compendium der Physik. gr. 8°. XX, 324 S. mit Illustr. Wien, Toeplitz & Deuticke. *M* 7.

Grawinkel, C., und *K. Strecker*, Hilfsbuch für die Elektrotechnik. Unter Mitwirkung von *H. Görz, F Goppelsröder, G. Loebbecke* u. A. bearbeitet. gr. 8°, X, 544 S. mit Illustr. Berlin, Springer. *M* 12.

Grünwald, F., der Bau, Betrieb und die Reparaturen der elektrischen Beleuchtungsanlagen. 12", VI, 174 S. mit Illustr. Halle, Knapp. *M* 3.

Hellmann, H., die Quecksilberpumpe in ihren wichtigsten Formen. gr. 8°. 34 S. mit 3 lith. Taf. Riga, Hymmel. *M* 1.

Helm, G., die Lehre von der Energie, historisch entwickelt. gr. 8°, V, 104 S. Leipzig, Felix. *M* 3.

Helmholtz, H. v., Handbuch der physiologischen Optik. 2. Aufl. 4. Lfg. gr. 8°. Hamburg, Voss. *M* 3.

Hirn, G. A., la Thermodynamique et l'Etude du travail chez les êtres vivants. In —4°, à 2 col. 31 p. Paris aux Bureaux des Revues.

Jamin et Boutet, Cours de physique de l'école polytechnique. 4 édit. T. 3. 3 fasc. Etude des radiations: Optique physique. In — 8°, 713 p. avec. fig. et. pl Paris, Gauthier-Villars. fr. 14.

Janet, Paul, la Physique mathématique et la Physique expérimentale. In 16°, 21 p. Paris.

Jaques, E., Dictionnaire d'électricité et de magnétisme, étymologique, historique, théorique, technique avec la synonymie francaise, allemande et anglaise. 8°, II. 466 Paris Klincksieck. fr. 15.

Katzenelsohn, N., Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Elasticität der Metalle. gr. 8. 71 S. Berlin, Mayer & Müller. *M*. 1,80.

Kohlrausch, F., die gegenwärtigen Anschauungen über die Elektrolyse von Lösungen. 8°, 31 S. Berlin, Springer. *M* 1.

Koppe, A., Anfangsgründe der Physik für den Unterricht in den oberen Klassen der Gymnasien und Realschulen. 17. Aufl. bearbeitet von *H. Koppe*. gr. 8°, VIII, 458 S. mit Illustr. Essen, Baedecker. *M* 4,40.

Krebs, G., Grundriss der Physik. 2. neu bearbeitete Aufl. Mit 475 Abbildgn. im Text und 1 Spectraltaf. gr. 8 (VI, 524 S. Leipzig, Veit & Co. *M* 5.

Langlebert, J., Physique. 42 édition, 1887. In — 12, XII — 568 p. avec 339 grav. Paris, Delalain frères. fr. 4.

Mascart, E., und *J. Joubert* Lehrbuch der Elektricität und der Magnetismus, deutsch von *L. Levy*. 2 Bd. Mit 137 Fig. gr. 8°. (XII, 716 S.) Berlin 1888. Springer. *M* 16.

Mendenhall, T. C., a Century of Electricity. Post —8°, 226 p. London, Macmillan. sh. 4,68

Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik. Aufl. v. *L. Pfaundler*. In 3 Bdn. Mit gegen 2000 Holzst. und Taf. 3 Bd. 1 Abthlg. gr. 8° (VII 366 S.) Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 4,50.

Natanson, L, über die kinetische Theorie unvollkommener Gase. 4°, 45 S. Dorpat, Karow. *M* 1,50.

Noack, C., Verzeichnis fluorescirender Substanzen, nach der Farbe des Fluorescenzlichtes geordnet, mit Literaturnachweisen. gr. 8°, 155 S. Marburg, Elwert. *M* 2,40.

Ostwald, W., die Energie und ihre Wandlungen. gr. 8° (25 S.) Leipzig, Engelmann.

Petersen, J., Lehrbuch der Dynamik fester Körper. Deutsche Ausgabe von *E. v. Fischer-Benzon.* 8°, 213 S. Kopenhagen, Höst & Sohn. *M* 5,50.

Poirê, P., Leçons de physique. 3 édit. In — 12°, 676 p. avec. fig. Paris, à la Sorbonne.

Planck, M. Das Princip der Erhaltung der Energie. Von der philosophischen Facultät Göttingen preisgekrönt. gr. 8°. XII, 247 S. Leipzig, Teubner. *M* 6.

Roiti, A., Elementi di fisica. 2 ediz. riv. ed accr. Vol. II 8° fig. pag. 512, con tav. Firenze, Le Monnier. L. 7,50.

Ser, L., Traité de physique industrielle, production et utilisation de la chaleur. 8°, VII — 896 p. avec. 362 figures. Paris, Masson.

Schering, Ernst, Karl Friedrich Gauss und die Erforschung des Erdmagnetismus. (Sep. Abdr.) Göttingen, Dietrich. *M* 4.

Schulze, B., die physikalischen Kräfte im Dienste der Gewerbe, der Kunst und der Wissenschaft. Nach *A. Guillemain.* 2. Aufl. 1. Lfg. gr. 8°. Braunschweig, Salle *M*. 0,75.

Schwartze, Th., Katechismus der Electrotechnik. 3. Aufl. 8° XII 385 S. mit 8 Taf. Mailand, Hoepli. *M* 4.

Schwartze, Th., E., Japing und *A. Wilke*, die Elektricität. 2. Aufl. gr. 8°, 159 S. mit Illustr. Wien, Hartleben. *M* 1,50.

Tait, G., die Eigenschaften der Materie. Deutsch von *G. Siebert.* gr. 8. (II, 322 S. m. Fig.) Wien, Pichler's Wwe & Sohn. *M*. 7.

Thompson, S. P., elementare Vorlesungen über Elektricität und Magnetismus. Deutsch von *A. Himstedt.* gr. 8°. (X, 487 S.) Tübingen, Laupp. *M* 6.

Weinhold, A. F., physikalische Demonstrationen. Anleitung zum Experimentiren im Unterricht an Gymnasien, Realgymnasien, Realschulen und Gewerbeschulen. 2. vermehrte und verbesserte Aufl. 3. (Schluss-) Lfg. gr. 8°. Leipzig, Quandt & Händel. *M* 7,50.

Wright, M. R., Sound, Light and Heat. Post 8°. p. 264. (Elementary Science Manuals) Longmans. sh. 2,6.

II. Chemie.

Amsel, H., Grundzüge der anorganischen und organischen Chemie. Leitfaden zu Repetitionen für Mediciner, Pharmaceuten, Chemiker etc. 8°, (X, 351 S.) Berlin, Friedländer & Sohn. *M* 3,60.

Dieses Buch ist nach Angabe des Verf. mit Hilfe von *Rammelsberg's* Anorganischer Chemie, *Richter's* Organischer Chemie, *Roscoe* und *Schorlemer's* Chemie und *Städeler* und *Kolbe's* Qualitativer Analyse bearbeitet und soll „nicht direct zum Lernen, sondern nach dem Lernen zur Prüfung" dienen, d. h. ein Hilfsmittel bei der Vorbereitung zum chemischen Examen sein. Wir halten nicht viel von einem solchen Einpauksystem, weil der Geist der Wissenschaft darunter leidet und der Candidat den Ballast, mit dem er sein Gedächtnis belastet hat, nach glücklich bestandenem Examen gar zu leicht wieder abwirft. Das Buch ist mit Vorsicht zu gebrauchen, wenn der Candidat ein gutes Examen machen will. Die einleitenden physikalischen und theoretischen Sätze erscheinen unzulänglich. Von der Behauptung z. B., dass beim Schmelzen und Verdampfen der Körper Wärme „latent" wird, hat man nicht viel. Warum wird nicht gesagt, dass die Wärmebewegung zur Erhöhung der Geschwindigkeit der Molecularbewegung dient?

Von den Wärmeerscheinungen bei chemischen Processen, welche durch jene in ein so klares Licht gesetzt werden, finden wir keine Spur, ebenso wenig von den spectroskopischen Erscheinungen. Die Notizen, welche die eigentlich chemischen Thatsachen betreffen, sind im allgemeinen zuverlässiger, obgleich auch hier kleine Uncorrectheiten nicht fehlen. Eine Frage nach *Weldon's* Chlorbereitung, oder eine Frage nach Milchsäure wird der Candidat, der sich nach des Verf. Buche vorbereitet hat, nicht beantworten können. Statt Milchsäure finden wir allerdings Oxypropionsäure, auch mit einer Formel, aber nur derjenigen für die Aethylidenmilchsäure. Im allgemeinen scheint uns, als wenn bei Zusammenstellung der Notizen das Wichtige von dem Unwesentlichen nicht überall mit richtigem Urteil geschieden wäre.

***Arnold**, C.*, Kurze Anleitung zur qualitativen, chemischen Analyse. 2. Aufl. gr. 8° VI — 88 S. Hannover, Mayer. cart. *M* 2,40.

***Arnold**, C.*, Repetitorium der Chemie, 2. Aufl. 8°, Hamburg, Voss. 1887. 572 S. *M* 5.

In verhältnismässig kurzer Zeit ist von diesem Repetitorium [1]) eine neue Auflage nötig geworden. Dieselbe teilt die Vorzüge der ersten, klare Darstellung und Uebersichtlichkeit. Man kann indessen nicht sagen, dass das Buch überall dem heutigen Stande der Wissenschaft entspricht. Um nur ein paar Beispiele anzuführen, so finden wir im unorganischen Teile nichts von dem *Weldon'*schen Calciummanganit, wie denn überhaupt die Chemie des Mangans stiefmütterlich behandelt ist, im organischen Teile nichts von der wichtigen Gruppe der Hydrazine, ebensowenig vom Thiophen. Die Thermochemie ist ganz unberücksichtigt geblieben.

Arronet, H., Quantitative Analyse des Menschenblutes. 8°, 81 S. Dorpat. Karow. *M* 1.

Babu, L, Précis d'analyse qualitative: Recherche des métalloïdes et des métaux. 135 p. avec fig. Paris, Gauthier-Villars. fr. 2.

Barbaglia, G. A., Alcaloidi et ptomaine prelezioni. Pisa, T. Nistri e C. 1887. 8°, p. 79.

Beckurts, H. und ***B. Hirsch.*** Handburch der praktischen Pharmacie. — 1—6. Lfg. 8°. Stuttgart, Enke. *M* 2.

Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. 2. Aufl. 24—27 Lfg. gr. 8°. Hamburg, Voss. à *M* 1,80.

Bernards, J., Repetitorium der Chemie. 1. Tl. Anorganische Chemie. 3. Aufl. bearbeitet von *J. Spennrath*. 8°, VI, 204 S. Aachen, Mayer. *M* 2,80.

Biechele, M., Stöchiometrie mit besonderer Berücksichtigung der deutschen Pharmakopöe, sowie der maassanalytischen Untersuchungen der Arzneistoffe. gr. 8°, 20 S. Krakau, Friedlein. *M* 1.

Blas, Traité élémentaire de chimie analytique. Tome I. Analyse qualitative par la voie sèche ou analyse au chalumeau. 2 édition. 345 p. Louvain. Aug. Peeters-Ruelens. fr. 6.

Bloxam, C. L., Chemistry, Inorganic and Organic. 6 th edit. 8°, p. 782. Churchill. sh. 18.

Bouant, E., Nouveau dictionnaire de chimie, illustré de figures, comprenant les applications aux sciences, aux arts etc. 1 fasc. Chaleur, avec 84 fig. 8°. — 2. fasc. Chalumeau; Goudron, 162 fig. 480 p. Paris, Baillière et fils.

Bunge, G., Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie. gr. 8°, IV, 380 S. Leipzig, Vogel. *M* 8.

---

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 527.

Bunsen, A., Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwasser. 2. Aufl. gr. 8°, 55 S. mit Illustr. Heidelberg, Winter. *M* 2.

Carnelley, Thom. Physico-chemical Constants. Melting and Boiling point tables. Vol. II. gr. 8°. S. 353—799. London, Harrison and Sons. 1887.

Mit diesem Bande ist ein Sammelwerk[1]) zum Abschluss gekommen, welches mit erstaunlichem Fleiss zusammengestellt ist. Dieser 2. Band enthält über 32000 Schmelzpunkts- und Siedepunktsangaben, das ganze Werk demnach über 51000. Für jede Angabe finden wir ausser dem Namen der betr. Verbindung deren Brutto- und Constitutionsformel, den Namen des Autors, den Litteraturnachweis und das zugehörige Citat nach *Watt*'s Dictionary und dem Journ. Chem. Soc. Die Angaben beziehen sich auf die organischen Verbindungen, welche 4, 5, 6, 7 und 8 Elemente enthalten. Ein dritter Teil enthält wertvolle Tabellen über Dampfspannungen und Siedepunkte bei verschiedenen Drucken, Schmelzpunkte von Kältemischungen, Schmelz- und Siedepunkte von Fetten, Oelen u. dgl., ferner noch die Erscheinungsjahre der Bände mehrerer Zeitschriften, sowie ein alphabetisches Verzeichnis der organischen Stammverbindungen. Durch dies grosse Sammelwerk ist die chemische Litteratur um ein höchst wichtiges Nachschlagewerk bereichert worden.

Casali, A., Elementi di chimica. 16° p. 198. Bologna, Nicola Zanichelli. L. 2,50.

Cecchi, F.. Nozioni elementari di chimica. 5 ediz. con append. di G. Giovanozzi. In 16. p. 237. Firenze, Chiesi. L. 2.

Chastaing, P. et E Barillot, Chimie organique, essai analytique sur la détermination des fonctions. In 18 jésus X, 293 p. Paris, Doin. fr. 4.

Chemiker-Kalender 1888. Herausgegeben von *R. Biedermann*. 9. Jahrg. 2 Teile 16°, 105, 292 und 158 S. Berlin, Springer. *M* 3.

Church, A. H., The Laboratory Guide: a manual of practical Chemistry 6th edit. 8°, p. 290. Gurney. sh 6,6.

Classen, A., Tabellen zur qualitativen Analyse. Im Anschlusse an das Handbuch der analytischen Chemie. I. Tl., qualitative Analyse. 2. verb. Aufl. gr. 8. (7 Fab. m. 1 S. Text) Stuttgart, Enke. *M* 2,40.

Cook, E. H., Introductory Inorganic Analysis. 8°, p. 44. Churchill. sh, 1,6.

Crookes, W., la Genèse des éléments; mémoire lu le 18. fevrier 1887, à l'institution royale. Traduit par *Gust. Richard*. In 18°, 57 p. Paris, Gauthier-Villars. fr. 1,50.

Crookes, W., Éléments et Meta-Éléments. Traduit par *W. Lewy*. kl. 8°, 37 S. Paris, Gauthier-Villars. 1888.

In dieser Brochüre sind die Ansichten des geistvollen Forschers über die Natur der Elemente und ihre Entstehung aus der primitiven formlosen Stoffmasse, sowie über die Metaelemente, intermediäre Körper zwischen den scharf unterschiedenen Elementen, in klarer Sprache entwickelt.

Crookes, W., Select Methods in Chemical, Analysis, chiefly inorganic. 2nd edit. 8°. London, Longmans. sh 24.

Dittmar, W., Exercise in Quantitative Chemical Analysis. With a short Treatise an Gas Analyses. Roy 8°, 306 p. London, Williams & Norgate. sh 10,6.

Drechsel, Ed., Leitfaden in das Studium der chemischen Reactionen und zur qualitativen Analyse. 2 umgearb. und stark verm. Aufl. Mit 1 Spectraltaf. gr. 8°, 126 S. Leipzig Barth. *M* 3.

Drincourt, E., Cours de chimie. In 12°, 321 p. avec fig. Paris, Colin et Co.

Dupuy. Alcaloïdes. Histoire, propriétés chimiques et physiques, extraction,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 528.

action physiologique, effets thérapeutiques, toxicologie, observations, usages en mèdecine, formules etc. Tome Ier. In 8°, 648 p. Bruxelles. Weissenbruch. fr. 16.

Durrant, *R. G.*, Laws and definitions connected with Chemistry and Heat. With explanatory notes on Physical and Theoretical Chemistry. 8°, p. 100. London, Rivingtons. sh 3.

Encyklopädie der Naturwissenschaften. Breslau, Ed. Trewendt.

Schenk, Handbuch der Botanik. 20—22. Liefg. gr. 8°. Bd. III. S. 539 bis 716 und XIX; Bd. IV, S. 1—176. à Liefg. *M* 3.

Der Schluss des dritten Bandes enthält den wertvollen Aufsatz *A. Zimmermann*'s über die Morphologie und Physiologie der Zelle, welcher nicht nur von Seiten des Botanikers und Pflanzenphysiologen, sondern auch des Chemikers grösste Beachtung beansprucht. Wir heben nur die Abschnitte über Stärkekörner, über die chemische Beschaffenheit der Zelle und über die Theorie der Quellung und Osmose besonders hervor. Den Schluss des reich illustrirten Bandes bilden ausführliche Register. Der vierte Band beginnt mit der eingehenden und hochinteressanten Abhandlung über „die fossilen Pflanzenreste" von *A. Schenk*.

Ladenburg, *A.*, Handwörterbuch der Chemie. 26—30. Liefg. Bd. VI, S. 1 bis 624 (Schluss des Bandes). à Liefg. *M* 3.

Auf nahezu 200 Seiten werden die Kohlehydrate von *Tollens*, einer unserer ersten Autoritäten auf diesem Gebiete, behandelt. Von dieser wertvollen Arbeit ist eine Separatausgabe (s. S. 569) erschienen. Ueber Kohlenoxykalium schreibt *Nietzki*, der die Constitution der aus diesem Körper entstehenden Krokonsäure und Rhodizonsäure festgestellt und das Kohlenoxydkalium selbst als Hexoxybenzol erkannt hat. Die übrigen Aufsätze sind: Kohlenstoff von *Ahrens*, Kohlenwasserstoffe von *Hantzsch* und *Pfeiffer*, Kupfer von *R. Biedermann*, Lactone und Lactonsäuren von *O. Jacobsen*, Lanolin von *Liebreich*, Lanthan von *Biedermann*, Legirungen von Demselben, Leuchtgas von *Drehschmidt*, Licht von *E. Wiedemann*, Lithium von *Biedermann*, Lösungen von *Wiedemann*, Lymphe von *E. Salkowsky*. Die Aufsätze stehen sowol in rein wissenschaftlicher, als auch in technischer Beziehung auf der Höhe unserer jetzigen Kenntnisse.

Encyclopédie chimique, publiée sous la direction de M. *Fremy*. Paris, Dunod.

Tome III. Métaux. *Rousseau* et *de Forcrand*, Sodium, Rubidium et Caesium. 8°. 1888.

Der Aufsatz über Natrium (214 S.) ist von *Rousseau* mit Sorgfalt verfasst. Besonders in rein wissenschaftlicher Beziehung fehlen keine Angaben, während nach der technischen Richtung die gleiche Ausführlichkeit nicht zu bemerken ist. So werden z. B. die neueren Methoden der Natriumdarstellung nicht erwähnt. Die Theorie des Leblanc'schen Sodaprocesses nach *Kolb* einerseits und *Scheurer-Kestner* andererseits ist erörtert; auch die übrigen Sodaverfahren sind erwähnt. Thermochemische Daten sind an den betreffenden Orten angegeben. Die Chemie des Cäsiums und Rubidiums ist von *de Forcrand* auf 52 Seiten in grosser Vollständigkeit entwickelt.

Tome III. Métaux. *Godefroy*, le Bismuth et ses composés. 8°. 156 S. 1888.

Die Chemie des Wismuths ist mit Gewissenhaftigkeit nach allen Richtungen erörtert und in vorzüglichnr Weise dargestellt. Besonders reichhaltig sind die analytischen Angaben. Das Buch ist mit ausführlichen Registern ausgestattet.

Tome III. Métaux. *Joly*, Niobium, Tantale, Tungstène. 8°. 260 S. 1888.

Der Verf. hat in den Abhandlungen über Niob und Tantal in übersichtlicher Weise alles niedergelegt, was über diese Elemente bekannt ge-

worden ist, und auch in der historischen Einleitung die fälschliche Annahme der Existenz ähnlicher Elemente, des Dianiums und Ilmeniums, kritisch beleuchtet. Die Chemie des Wolframs ist ausführlich dargestellt.

Tome III. Métaux. *E. Cumenge* et *Edm. Fuchs*, avec la collaboration de MM. *J. Robellaz*, *Ch. Laforgue*, *Ed. Saladin*, L'Or. 8°. 246 S. 1888.

Diese vortreffliche Monographie ist in drei Teile geteilt. Die erste umfasst die eigentliche Chemie des Goldes mit einem interessanten Abschnitt über die Geschichte der Alchemie, der zweite ist der Mineralogie und Geologie des Goldes, der dritte der Gewinnung, der Metallurgie und der industriellen Verarbeitung des Goldes gewidmet. Dies erklärt die Zusammenwirkung mehrerer Autoren. Der erste Teil liegt fertig vor. Ausser dem erwähnten Abriss über die Alchemie finden wir die Eigenschaften des Goldes, seiner Legirungen und Verbindungen eingehend dargestellt. Besonders ausführlich ist das wichtige Capitel der Docimasie gehalten. Das Buch ist mit einer Spectraltafel und vielen Holzschnitten ausgestattet. Wenn die beiden folgenden Teile eine ebenso gediegene Darstellung erhalten wie der vorliegende, so besitzen wir in diesem Buche ohne Zweifel eine Monographie über das Gold, der ein erster Rang in der chemischen Litteratur gebührt.

Tome IV. Analyse chimique. *H. Müntz*, Méthodes analytitiques appliquées aux substances agricoles. 8°. 594 S. 1888.

Der bekannte Verfasser, Leiter des agronomischen Instituts in Paris, hat die Methoden zur Analyse der landwirtschaftlichen Rohstoffe und Producte in diesem Buche mit solcher Ausführlichkeit dargestellt, dass auch der Anfänger mit Sicherheit sich derselben bedienen kann. Gewiss ist die Exactheit der Angaben und die eingehende Beschreibung der auszuführenden Operationen gerade für den Landwirt und wol auch für den erfahrenen Agriculturchemiker von grossem Wert. Das Werk behandelt zunächst die Untersuchung der Düngemittel in 9 Capiteln, dann die mechanische und chemische Analyse der Bodenarten, weiter die Gesteinarten, die Pflanzenaschen, dann die Untersuchung der Trink-, Regen-, tellurischen und Ablaufwässer, auch in bacteriologischer Beziehung, ferner die Prüfung der pflanzlichen Nahrungsmittel, Körnerfrüchte, Futterstoffe, Wurzeln, Knollen, Früchte u. s. w., der Fette und Oele des Weines, Bieres, Ciders, Essigs, sodann die pflanzlichen Industriestoffe, Zucker, Stärkemehl, Textilfaser, Gerbstoffe etc. und endlich die Untersuchuug der animalischen Nährstoffe, Milch, Butter, Käse, Fleisch, Fette. Das Buch, welches mit Illustrationen versehen ist, verdient wegen seiner Vollständigkeit und sorgfältigen Darstellung die grösste Beachtung.

Tome V. Applications de chimie inorganique, 2 partie, Metallurgie. *Bresson*, Fonte et Fer. 8°. 144 S. 1888.

Die Abhandlung schliesst sich im allgemeinen an diejenige über Stahl von demselben Verf.[1]) Zunächst werden die Eisenerze, die Zuschlagsmaterialien und die Brennstoffe behandelt. Die Angaben über Coksgewinnung sind etwas dürftig und entsprechen nicht dem heutigen Stande dieser Technik. Auch bei dem Hauptinhalt des Buches, der Fabrikation des Roheisens und des Schmiedeeisens, vermissen wir die Berücksichtigung mancher, besonders von deutschen Eisentechnikern herrührenden, Arbeiten.

Tome VII. Chimie organique. *Edm. Bourgoin*, Acides organiques, 1. section. Généralités, acides gras, par *E. Bourgoin* et *J. Riban*. 8°. 499 S. 1888.

Dies bedeutende Werk stellt sich würdig den „Alcalis organiques artificiels" desselben Verfassers[2]) zur Seite. Die Vollständigkeit lässt nichts zu wünschen übrig. Nach einer historischen Einleitung und theoretisch-chemischen Erörterungen werden die einzelnen Fettsäuren und ihre Derivate

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 475. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 561.

und Salze nach aufsteigendem Moleculargewicht bis zur Theobromsäure $C^{64}H^{128}O^2$ (auf französisch $C^{128}H^{128}O^4$) eingehend behandelt.

Tome IX. Chimie organique. 2. section, Chimie physiologique. ***Garnier*** et ***Schlagdenhauffen***, Analyse chimique des liquides et des tissus de l'organisme. 8°. 308 S. 1888.

Die ausserordentlichen Fortschritte der physiologischen Chemie, der auch Physik und analytische Chemie in neuerer Zeit besonders feine Hilfsmittel zur Verfügung gestellt haben, lassen das vorliegende Werk sehr zeitgemäs erscheinen. Dasselbe nimmt, dank der sorgfältigen Berücksichtigung der neueren Entdeckungen und Erfahrungen einen hervorragenden Platz in der Fremy'schen Encyklopädie ein. Der allgemeine Teil beschränkt sich, da die allgemeinen rein chemischen Operationen als bekannt vorausgesetzt werden dürfen, auf die Beschreibung der optischen Hilfsmittel, des Spectroskops und der Polarisationsapparate. Im speciellen Teil wird zunächst die Harnanalyse ausführlich behandelt, dann die Analyse des Blutes, der serosen Flüssigkeiten, der Milch, des Speichels, des Magensaftes, der Pankreasflüssigkeit, der Galle, der normalen und pathologischen Eingeweideausscheidungen, des Schweisses und der Hautabsonderungen, sowie des Eiters. Ein anderer Teil betrifft die Untersuchung der Knochen- und Muskelgewebe, der Nervensubstanz, Fette und der inneren Organe. Schliesslich wird die Bestimmung der anorganischen Stoffe in den Geweben und Absonderungen beschrieben.

Tome X. Applications. ***Guignet***, Fabrication des Couleurs. 8°. 276 S. 1888.

Der Erfinder des „Vert Guignet" giebt eine Zusammenstellung der als Mal- und Anstrichfarben dienenden unorganischen und natürlichen organischen Stoffe. Wenn auch die in neuerer Zeit entstandenen Fabrikationsmethoden, z. B. für Bleiweis und Zinkweis nicht sonderlich berücksichtigt sind — Ultramarinviolet findet sich auch nicht angegeben — so kann man dennoch dem Werke eine grosse Reichhaltigkeit nicht absprechnn. Sehr interessant sind die Schlusscapitel über die Anwendung der Farben zu den verschiedenen Arten der Malerei und über die physikalische Farbentheorie.

Erlenmeyer, Lehrbuch der organischen Chemie. 7. Lfg. (I. Tl. II. Bd. 3. Lfg.) Redigirt von ***Otto Hecht***. Leipzig, Winter. 1887. 8°. S. 495 bis 702.

Diese Lieferung enthält die Chemie der C^5-Verbindungen, nämlich die Penton-, Penten-, Pentenyl-, Pentin-, Pentinyl- und Penton-Verbindungen. Die Bearbeitung zeigt dieselben Vorzüge wie die der früher besprochenen Lieferungen.

Fabre, *J. H.*, Chimie élémentaire. 10 édition. Petit in 18°, IV 368 p. avec figures. Paris, Delagrave. fr. 1,50.

Fenton, *H. J.*, Notes on Qualitative Analysis. Cr. 4 to. Cambridge, Warehouse. sh 6.

Fischer, *E.*, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. 2. Aufl. gr. 8°, IV, 51 S. Würzburg, Stahel. Geb. *M* 1,80.

Flückiger, *F. A*, pharmaceutische Chemie. 2 Aufl. 2 Tle. gr. 8°, XI, 632 und 667 S. Berlin, Gaertner. *M* 24.

Fresenius, *C. R.*, Qualitative Chemical Analysis. 19 edit. Translated from the 15. German edit. and edited by ***Charles E. Groves***. 8°, 496 p. London, Churchill. sh 15.

Friedel, *Ch.*, Cours de chimie organique à la faculté des sciences des Paris, pendant les 2. semestre 1885 — 86: 2 partie: Série aromatique. In 4°, 126 p. Paris à la Sarbonne.

Furneaux, *Wm. S.*, Elementary Chemistry, inorganic and organic. 8°, p. 166. London, Longmans. sh 2,6.

Galloway, B., The fundamental principles of Chemistry practically taught by a new Method. 8°, p. 360. London, Longmans. sh 6,6.

Geuther, A., Beispiele zur Erlernung der quantitativen chemischen Analyse. gr. 8°, 63 S. Jena, Dobereiner Nachf. ℳ 1,50.

Greville, H. L., Students Handbook of Chemistry. 2 edit. 12°, 484 p. Edinburgh. London, Simpkin. sh. 6

Groshans, J. A., des combinaisons chimiques Cp Hq Or et des nombres de densités des éléments. gr. 8°, 83 S. Berlin, Friedländer & Sohn. ℳ 2.

Hagemann, G. A., die chemischen Kräfte. Aus dem Dänischen übers. von *P. Knudsen*. gr. 8°, (23 S.) Berlin. Friedländer & Sohn. ℳ 0,80.

Harnack, E., die Hauptthatsachen der Chemie. Für Mediciner. 8°, X, 106 S. Hamburg, Voss. ℳ. 2.

Ein vortreffliches kleines Werk, das seinem ausgesprochenen Zweck, wesentlich die chemische Bildung des Mediciners zu heben, sicher gerecht wird. Mit Recht sagt der Herr Verf.: was die Geometrie für den praktischen Ingenieur ist, das ist neben der Anatomie die Chemie für den Arzt. Und dennoch, wie mangelhaft ist in der Mehrzahl der Fälle die chemische Bildung, die der Mediciner auf der Universität sich aneignet, wenn überhaupt die Rede davon sein kann! Die Unzahl von Repetitorien, die „für das Bedürfnis des Mediciners" geschrieben sind, haben diesem Uebelstand keineswegs abgeholfen. Die öde Aneinanderreihung von tausenden kleiner Thatsachen schreckt den Lernenden ab, und selbst wessen Gedächtnis alle diese Sätze, meistens nur für kurze Zeit, aufzunehmen vermag, der vermag darum noch lange nicht chemisch zu denken. Dies lehrt aber das Büchlein des Herrn Verf. Da finden wir keine ermüdende Details, aber die chemischen Begriffe sind klar erörtert, und in generalisirender Weise sind die allgemeinen Eigenschaften der Körperklassen zusammengestellt. Den Inhalt dieses Buches in sich aufzunehmen, ist nicht allein Gedächtnissache, sondern mehr eine Verstandesübung, und deshalb wird derselbe haften bleiben und dem das Buch Studirenden einen klaren Einblick in das Warum und Weil der chemischen Erscheinungen verschaffen. Wir können das *H.*'sche Werk nicht nur dem Mediciner, sondern auch dem angehenden Chemiker aufs wärmste empfehlen. Die Verlagshandlung hat dem Büchlein eine hübsche und handliche Ausstattung gegeben.

Handwörterbuch, neues der Chemie. Bearbeitet und herausgeg. von *H. v. Fehling* u. *C. Hell*. 58 Lfg. gr. 8°, Braunschweig, Vieweg & Sohn. ℳ 2,40.

Harcourt, A. G. V. and *H. G. Madan*, Excercises in practical chemistry. Vol. 1. Elementary Excercises. 4 edit. Post 8°, 596 p. London, Frowde. sh. 10,6.

Hartley, W. N., a Course of Quantitative Analysis for Students. Post 8°, 230 p. London, Macmillan. sh 5.

Hlasiwetz, H., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 9. Aufl. durchgesehen und ergänzt von *P. Weselsky*. gr. 8°, 48 S. Wien. Deuticke. ℳ 1.

Hoff, J. H. van't, dix années dans l'histoire d' une théorie (2e. edit. de „la chimie dans l'espace".) 8°, 102 S. Rotterdam. Leipzig, Engelmann. ℳ 3,50.

Jago, W., Inorganic Chemistry, theoretical and practical. 9 th edit. 12° p. 330. Longmans. sh 2,6.

Johnston's Chemie des täglichen Lebens. Neu bearbeitet von *F. Dornblüth*. 2. Aufl. 1. Lfg. 8°, 64 S. Stuttgart, Krabbe. ℳ 0,40.

Jolles, A. F., Beiträge zur Kenntnis der Manganate und Manganite. gr. 8°. 70 S. Breslau, Köhler. ℳ 1.

Joly, A., Cours élémentaire de chimie et de manipulations chimiques. 5 annnée. In 12°, 300 p. avec 88 fig. Paris, Hachette et Co. fr. 3.

Jonas, V., Photometrische Bestimmung der Absorptions-Spectra roter und blauer Blütenfarbstoffe. 8°, 51 S. Kiel, Lipsius & Tischer. ℳ 1,20.

Jung, H., Leitfaden für den Unterricht in der Chemie und Technologie für Seminarien, Real-, Gewerbe- und Fortbildungsschulen. 1. Cursus anorganische Chemie, 8°, VI. 129 S. Weimar, Krüger. ℳ 1,20.

Kekulé, A., Lehrbuch der organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Fortgesetzt unter Mitwirkung von *R. Anschütz, G. Schultz* u. *W. La Coste*. 4. Bd. 1. Lfg. gr. 8°. Stuttgart, Enke. ℳ 7. Inhalt: Chemie der Kohlenderivate oder der aromatischen Substanzen. 3. Bd. 1. Lfg. II, 240 S.

Kelbe, W., Grundzüge der Maassanalyse. Mit 20 Fig. 8°. (VIII, 136 S.) Karlsruhe, Braun. M. 4,50.

Kleyer, A., Die Chemie in ihrer Gesamtheit, bis zur Gegenwart und die Technologie der Neuzeit. 20.—26. Heft. gr. 8°. Stuttgart, Mayer. à ℳ 0,25.

Körner, G., Lezioni di chimica organica, raccolte da *A. Gilardi* e *N. Baseggio*. Milano, Minotti Ernesto, 1887 4° fig. p. 720 autografato.

Laborde, J. V. et *A. Houdé*, Le Colchique et la Colchicine (histoire naturelle, chimie et pharmacologie, physiologie, toxicologie, thérapeutique). In 8°, VIII et 135 p. avec desseins dans le texte. Paris, Steinheil. fr. 5.

Langlois, M., Composition des gaz ou vapeurs, chaleurs, spécifiques, coefficients de dilatation, chaleurs latentes de vaparisation. In 8°, 12 p. Nancy, impr. Berger-Levrault et Co.

Larbalétrier, A., Analyse chimique des matières agricoles: Notions élementaires simplifiées, 36 p. avec 2 planches. Paris, Le Bailly. c. 50.

Lorscheid, J., Lehrbuch der anorganischen Chemie mit einem kurzen Grundriss der Mineralogie. 11. Aufl., bearb. von *Hoverstadt*. gr. 8°, VIII. 373 S. mit Illustr. Freiburg, Herder. ℳ 4.

Marckwald, W., über die Beziehungen zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen, welche bisher erkannt worden sind. gr. 8°., 55 S. Berlin, Friedländer & Sohn. ℳ 2.

Medicus, L., Kurze Anleitung zur Maassanalyse. Mit specieller Berücksichtigung der Pharmacopöe bearb. 3. und 4. Aufl. gr. 8. (IX, 145 S.) Tübingen, Laupp. ℳ 2,40.

Meunier, St., Essais de reproduction artificielle de quelques aluminates. In 8°, 8 p. Paris, impr. Chaix.

Meyer, L., Modern Theories of Chemistry. Translated from the German by *P. Bedson* and *W. C. Williams*. 8°, p. 628. Longmans. sh. 18.

Meyer, Viet., die Thiophengruppe, gr. 8°. XIX, 301 S. Braunschweig. Vieweg & Sohn. ℳ 11.

Miller, W. A., Elements of Chemistry. Part. I. Physics. 6 th edit. By *H. Macleod*. 16 s. II. Inorganic. 6 th edit. By *C. E. Groves*, 24 s. III. 5 th edit. By *Armstrong* and *Groves*. London, Longmans. sh. 31,6.

Muck, F., Einfachere gewichtsanalytische Uebungsaufgaben in besonderer Anordnung. 8°. 59 S. mit Holzschn. Breslau, Trewendt. ℳ 2.40.

Muir, M. M. P. and *J. Slater*, Elementary Chemistry. A companion volume to Muir and larnegie's Practical Chemystry. 8°. 370 p. London, Cambridge Warehouse. sh. 4,6.

Muir, M. P. and *Carneggie*, Practical Chemistry. a course of laboratory work, a companion volume to *Pattison Muir* and *Slater*'s elementary Chemistry. Post 8°, p. 226. Cambridge Warehouse. sh. 3.

Muter, J., a short manual of analytical Chemistry. 3 edit. 8°, 210 p. London, Baxter. sh. 6,6.

Patchett, J., Elementary chemical calculations. Post 8°, p. 66. London, Simpkins. sh. 1.

Patchett, J., Qualitative Chemical Analysis, Inorganic and Organic etc. p. 104. Simpkins.

Pilley, J. J., Inorganic and Organic qualitative analysis, with equations and notes. 12 mo. p. 160. Gill. sh. 3.

Pinner, A., Repetitorium der anorganischen Chemie. Mit 28 Holzschn. 7. Aufl. gr. 8° (IX, 426 S.). Berlin, Oppenheim. *M* 7,50.

Polis, A., précis de chimie théorique à l'usage des étudiants. Traduit de l'allemand par *A. Leczenir*. 8° (VI, 127 S. m. 1 Tab.) Aachen, Barth. *M* 1,60.

Prescott, A. B., Organic Analysis: a manual of the descriptive and analytical Chemistry of certain Carbon Compounds, a Guide in the qualitative and quantitative analysis of organic materials in commercial and pharmaceutical assays, in the estimation of impurities under authorised standards, and in forensic examinations for poisons, with directions for elementary organic analysis. Illustrated. 8°, New-York, London. sh. 25.

Reynolds, J. E., Experimental Chemistry for Junior Students. (I. Introduction, II. Non-metals, III. Metals, IV. Carbon compounds. 8°. London, Longmans. sh. 11,6.

Remsen Jra, the Elements of Chemistry: a Text-book for Beginners. 12°. 276 p. London, Macmillan. sh. 2,6.

Ritter, S, Beiträge zur quantitativen Eiweissbestimmung. gr. 8°, 64 S. Breslau, Köhler. *M* 1.

Roscoe, H. E., und *C. Schorlemmer*, Ausführliches Lehrbuch der Chemie. 4 Bd. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder organische Chemie. 2 Th. Mit Holzst. 3. Abtl. gr. 8°, (S. 673—1009) Braunschweig, Vieweg & Sohn. à *M* 6,50.

Diese Abteilung enthält die Chemie der Xylol- und Cumolgruppe. Viele wichtige Körper werden darin abgehandelt. wie die Kresotinsäure, die Phtalsäure, deren technische Darstellung durch schöne Illustrationen veranschaulicht wird, die Tere- und Isophtalsäure, gewisse Flechtensäuren, das Meconin, Indol, Scatol, Isatin, Cumarin etc. Wie in den früheren Lieferungen geht die Vollständigkeit der Angaben Hand in Hand mit der Klarheit und Uebersichtlichkeit der Darstellung und dem dabei entwickelten historischen Sinn.

Santos e Silva, Joquim dos, Factoren-Tabellen zur Ausführung chemischer Rechnungen mittelst der von *L. Meyer* und *K. Seubert* gegebenen Atomgewichte. 8°, (XXII, 102 S.) Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 2.

Sbriziolo, M., Atlante di chimica descrittiva, corpi sempl. e loro principali derivati. Napoli, E. Anfossi. L 2.

Tidy, C. M., Handbook of modern Chemistry, inorganic and organic. 2nd edit. 8°, p. 890. Smith & E. sh. 18.

Tollens, B., kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. Mit 24 Abbildgn. im Text 8°, (XIV, 370 S.) Breslau, Trewendt. *M* 9.

Die vortreffliche Abhandlung des Verf. in *Ladenburg's* Handwörterbuch der Chemie liegt hier in erweiterter Sonderausgabe vor. Niemand war berufener, als der Herr Verf., das chemische Wissen über diese wichtige Körperklasse übersichtlich zusammen zu fassen. Es ist dies in dem kurzen Handbuche in meisterhafter Weise geschehen. Wenn auch eine absolute Vollständigkeit angesichts des sehr grossen Materials und des beschränkten Umfangs des Buches ausgeschlossen war, so findet man doch alles Wichtige, besonders auch neuere Forschungsergebnisse, und oft unter neuen Gesichtspunkten und in originaler lehrreicher Weise dargestellt: ausführliche Litte-

raturangaben erleichtern eingehenderes Nachforschen. Die in rein wissenschaftlicher wie in technischer Beziehung mustergültige Monographie wird sich viele Freunde erwerben. Noch eine kleine Bemerkung! Der Herr Verf. hält die Bezeichnung „Kohlenhydrate" für entschieden richtiger als „Kohlehydrate", wie man auch Kohlensäure und nicht Kohlesäure sagt. Dem Ref. ist der Ausdruck Kohlehydrate lieber, weil die Verbindungen als Hydrate der Kohle, d. h. des Kohlenstoffs, angesehen werden können, nicht aber der Kohlen welche meistens selber schon Verbindungen sind.

Ule's O., Warum und Weil. II. Chemischer Teil. Von *F. Langhoff*. 3. Aufl. gr. 8°, VIII, 208 S. mit Illustr. Berlin, Klemann. *M* 3,50, geb. *M* 4.

Van Nuys, Chemical Analysis of healthy and diseased Urine. Qualitative and Quantitative. Ill. 8°. Philadelphia, London, sh. 10,6.

Valentin, W. G., A course of qualitative chemical Analysis. 7 th edit. 8°, p. 306. Churchill.

Volckmar, E., Lehrbuch der anorganischen Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. gr. 8°, XVI, 182 S. Kassel, Fischer. *M* 2,40.

Watt's Dictionary of Chemistry rewritten by *H. Forster Morley* and *M. M. Pattison Muir*. 4 vols. Vol. 1. 8°, p. 772. Longmans.

Werner, E., Sur les chaleurs de neutralisations par la soude des composés de la série aromatique.

Willm, E. et *M. Hanriot* Traité de chimie minérale et organique. 2 vol. In 8°. T. 1: 624 p. avec 176 fig. et 2 pl. en couleur: t. 2: 627 p. avec 78 fig. Paris, Masson.

Wurts, A., Elements of modern Chemistry. 3d. Americain edit. Edited by *W. H., Greene*. 8°, p. 756. Lippincott. sh. 10,6.

Zaengerle, M., Grundzüge der Chemie und Naturgeschichte für den Unterricht an Mittelschulen. 3. Tl. Chemie und Mineralogie. gr. 8°, III, 296 S. München, Taubald. *M* 3,20.

G. A. Ziegler. Die Analyse des Wassers. Mit 32 Abbildungen. 8°, VIII u. 117 S. Stuttgart, Ferd. Enke, 1887. *M* 3.

Die öffentliche Gesundheitspflege legt in neuerer Zeit mit Recht ein grosses Gewicht auf die gute Beschaffenheit des Trink- und Gebrauchswassers. Dem Chemiker, der in dieser Richtung zu arbeiten hat, wird das Buch des Verf. sehr willkommen sein. Er findet darin die wirklich bewährten Untersuchungsmethoden der Wasseranalyse klar zusammengestellt, und er hat in dem kleinen Buche einen sichern Führer bei seinen Arbeiten. Der erste Teil beschreibt auf 31 Seiten die Darstellung, Anwendung und Prüfung der Reagentien. Dieser Teil hätte vielleicht ganz fortbleiben oder erheblich eingeschränkt werden können, mag aber auch wol für manche recht nützlich sein. Auf die eigentlich chemische Untersuchung folgt ein wichtiges Capitel über die bacteriologische Untersuchung des Wassers und die Mikroskopie des Bodensatzes. Dasselbe ist mit zahlreichen guten Abbildungen versehen. Ein Schlusscapitel „Zur Beurteilung des Wassers" enthält viele nützliche Angaben und Fingerzeige. Wir können den praktischen Leitfaden bestens empfehlen.

III. Chemische Technologie.

Abbene, A., Relazione fatta al municipio di St. Vincent intorno all' acqua minerale acidulo-ferruginosa e salina che scaturisce da una rinomata sorgente in vicinanza di detta commune e nuova analisi chimica della medesima. Jurea, Garda 1887, 8°, p. 16.

Allessandri, P. E., Aloidrometria: nuovo processo analitico per valutare i sali alcalinoterrosi nelle acque potabili e in quelle per uso industriale. Roma, Prasca. 1887. 8°, p. 12.

Anlagen zum Hauptbericht der preussischen Schlagwetter-Commission. 5 Bde. gr. 8°, VII, 167 S. mit 5 Taf. Berlin, Ernst & Horn. *M* 12.

Askinson, W., Guide du parfumeur. Edition française par *G. Calmels*. 444 p. avec 30 fig. Paris, Tignol.

Battershall, J. P., Food Adulteration and its Detection. With photomicrographic plates, 8°, 326 p. London, Spon. sh. 15.

Behrend, J. G., Eis- und Kälteerzeugungs-Maschinen, nebst einer Anzahl ausgeführter Anlagen. Eine Darstellung des gegenwärtigen Standes dieses Zweiges der Technik. 2. Aufl. 200 Holzschnitte. 1. Heft. gr. 8°, (64 S.) Halle, 1888, Knapp. *M* 2.

Belhomme, Recherches sur la fabrication de la poudre. In 8°, 34 p. avec figures. Nancy, Berger-Levrault & Co.

Bell, L., Principes de la fabrication du fer et de l'acier. Traduit de l'anglais par *P. F. A. Hallopeau*. In 8°, XV 490 p. Paris, Baudry et Co.

Bericht über die Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu München am 20. und 21. Mai 1887. Herausgegeben von *A. Hilger, R. Kayser, E. List*. gr. 8°, 127 S. Berlin, Springer. *M* 2,60.

Bernon, E., Purifications des eaux magnétiennes et séléniteuses. 8°, 4 p. Paris, Vve Renou et Maulde.

Berthelot, M., sur la force des matières explosives d'apres la thermochimie. 3 édit. 2 vol. In 8°, XVI, 405 p., 451 p. avec figures. Paris, Gauthier-Villars. fr. 30.

Biechele, M., Anleitung zur Erkennung und genauen Prüfung aller in der deutschen Pharmakopöe aufgenommenen Stoffe, sowie auch der neueren Arzneimittel. Mit einer Anweisung zur Darstellung und Prüfung der Lösungen zu volumetr. Prüfungen. 6. verm. und verb. Aufl. 12 (III u. 314 S.) Eichstätt, Stillkrauth. *M*. 3.

Blyth, A. W., Foods: their composition and analysis. 3. ed. post 8°, 656 p. London, Griffin. sh. 16.

Böckmann, F., chemisch-technische Untersuchungsmethoden der Grossindustrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien. 2 Bände, 2. Aufl. gr. 8°, VIII, 1214 S. mit Illustr. Berlin, Springer.

Boname, P., Culture de la canne à sucre à la Guadeloupe, avec notes sur la fabrication du sucre et sur la culture de quelques plantes tropicales. 2 edit. 307 p. Paris, Challamel et Cie.

Bonant, E., la Galvanoplastie, le Nickelage, la Dorure, l'Argenture et l'Electrométallurgie. VIII, 308 p. avec 34 fig. Paris, Baillière et fils. fr. 3,50.

Branut, W. T., Practial Treatise ou animal and vegetable Fats and Oils; Edited chiefly from the German of Drs. *Schaedler, Askinson* and *Brunner*. Illustr. 8°. Low. sh. 35.

Brown, J. C., Practical Chemistry, Part I. 3rd edit. 8°, p. 56. Churchill. sh. 2,6.

Buisine, A., Recherches sur la composition du suint du mouton. In 4°, 139 p. Lille impr. Danel.

Burns, W., Illuminating and Heating Gas: a manual of the manufacture of Gas from Tar, Oil and other liquid hydrocarbons, and extracting Oil from Sewage Sludge. 68 p. London, Spon. sh. 5.

Burton, W. K., Practical Guide to Photographic and Photo-Mechanical-Printing. Post 8°, p. 870. Marion. sh. 4.

Calmels, G., et E. Saulnier, Guide pratique du fabricant de savons. In 18° jésus, 254 p. avec 26 fig. Paris, Tignol.

Castellani, G., Guida practica di analisi quali-quantitativo e microscopica delle orine. Firence, Adriano, Salani. 1887 16°, p. 48. L. 1,50.

Cornut, E., Etudes sur les pouvoirs caloréfiques des houilles. In 8°, 24 p. et planches. Lille, impr. Danel.

Craveri, F., Essais de l'argent et de l'or au chalumeau. Milan, imp. nationale, 8°, fig. p. 56.

Cremer, F., Die Fabrikation der Silber- und Quecksilberspiegel, oder das Belegen der Spiegel auf chemischem und mechanischem Wege. Mit 37 Abbildgn. 8°, (VII, 168 S.) Wien, A. Hartleben. fl. 1,65.

Crookshank, E. M., Photography of Bacteria illustrated by 86 Photographs 8°, New-York, London. sh. 24.

Denaeyer. Les bactéries schizomycètes, Technique bactériologique. Monographie des bactéries pathogènes et non pathogènes. Fermentations engendrées par le bactéries. In 8°, 40 p. et 39 fig. hors texte. Bruxelles. A. Manceaux.

Dolezalek, über Sprengmittel. Hannover, Schmorl und v. Seefeld. *M* 3.50.

Dubief, L. F., Traité complet théorique et pratique de vinification, ou art de faire du vin avec toutes les substances fermentescibles en tout temps et sous tous les climats etc. 5 édit. VIII, 344 p. Paris, Hetzel et Ce. fr. 4.

Duclaux, E., Le Lait, études chimiques et microbiologiques. 336 p. avec fig. Paris, J. B. Baillière et fils. fr. 3,50.

Dürre, E. F., die Anlage und der Betrieb der Eisenhütten. 29. Lfg. 4°. Leipzig, Baumgärtner. *M* 6.

Egleston, T., Metallurgy of Silver, Gold and Mercury in the United States. Showing the latest Practice pursued in American Metallurgical Establishments. With Engravings and Plates, Tables etc. Vol. I. Silver. New-York. sh. 38.

Egasse, E., Manuel de photographie au gélatinobromure d'argent. In 18° jésus, 123 p. Paris, Doin.

Faulkner, F., Theory and Practice of modern Brewing; numerous illustr. 2nd edit. 8°, p. 400. Lyon. sh. 21.

Fischer, H., Der praktische Seifensieder oder gründliche Anleitung zur Fabrikation aller im Handel vorkommenden Riegel-, Schmier-, Textil- und Toiletteseifen. 6. Auflage. 8°, 248 S. Weimar, Fr. Voigt. 1889. *M* 4.50.

Das Werk ist für den praktischen Seifensieder geschrieben und macht offenbar keinen Anspruch darauf, tiefer in das Verständnis der bei der Seifen-Fabrikation und der Untersuchnng der Seifen stattfindenden chemischen Erscheinungen einzudringen. Die Ansichten über die Natur des Wasserglas, des Wollfetts u. a. m. sind nicht zutreffend. Während somit die chemische Seite des Buches manches zu wünschen übrig lässt, sind dagegen die eigentlichen Fabrikationsmethoden, Apparate und Werkzeuge deutlich beschrieben. In dieser Beziehung findet der Praktiker manche nützliche Fingerzeige. Auch die zahlreichen Recepte werden ihm von Wert sein. Da, wo der Verfasser sich von diesem Gebiet fortbegiebt, verlässt ihn auch seine klare, einfache Schreibweise; in der geschichtlichen Einleitung z. B. befinden sich ein paar ganz unverständliche Sätze. Abgesehen von den erwähnten Mängeln, wird das Buch seinem Zwecke, ein Hilfsmittel für den Praktiker zu sein, gerecht.

Fontenelle, J. de et *F. Malepeyre*, Nouveau manuel complet du vinaigrier, traitant de la fabrications de vinaigres, de l'acide pyroligneux et des acetates. Nouvelle édition. In 8°, VIII. 424 p. Paris, Rorel. fr. 3,50.

Fonvielle, W., le Pétrole. In 18°, 279 p., illustré de 29 vignettes par *J. Férat*. Paris, Hachette & Co. fr. 2.25.

Gabba, L., L'industria della soda in Germania; relazione. Roma, Botta 1887. 8°, p. 5.

J. Gädicke und *A. Miethe*, Praktische Anleitung zum Photographiren bei Magnesiumlicht. Berlin, Oppenheim, 1887. 34 S. gr. 8°. *M* 2.

Seit Einführung der empfindlichen Gelatinetrockenplatten in die Photographie, wodurch kürzeste Expositionszeit erreicht wird, hat man sich bemüht, auch ohne Anwendung des Tageslichtes Momentaufnahmen zu machen. Die beiden zu dem Zweck zunächst sich darbietenden Lichtquellen sind das elektrische Licht und die Magnesiumlampe. Letztere hat vor jenem den Vorzug leichterer Transportirbarkeit voraus. Allein die Lampe, in welcher Magnesiumband verbrannt wird, hat manche Unbequemlichkeiten; sie konnte sich nicht recht einbürgern. Die Verfasser empfehlen nun in ihrer kleinen Schrift die Anwendung von Magnesiumpulver. Durch Mischen desselben mit chlorsaurem Kali und Schwefelantimon stellen sie ein blitzartig abbrennendes Pulver her, welches durch ein Zündpapier entzündet wird. Da das Magnesiumlicht so ausserordentlich reich an chemisch wirksamen Stralen ist, so genügen bei Anwendung empfindlicher Platten Bruchteile von Secunden, um gute Aufnahmen, wie beigefügte Proben zeigen, mit Hilfe dieser Mischung zu erhalten. (Vgl. S. 531).

Gas-Kanal-Ofen, der patentirte *Sonnet*'sche, unter besonderer Berücksichtigung des neuen Fabrikationsverfahrens von Portland-Cement. 4°. 6 S. mit 4 Lichtdrucktafeln. Leipzig, Fock. *M* 1,50.

Georgi, M., Mitteilung über die theoretische Bewertung und praktische Untersuchung der Sprengstoffe. gr. 8°, 28 S. mit 1 Taf. Freiberg, Graz & Gerlach. *M* 1,50.

Gore, G., Theory and Practice of Electro-Deposition, including every known mode of Depositing Metals. 12°, 130 p. London, Charles. sh 2.

Gower, A. R., Text-Book of practical Metallurgy. p. 128. Chapman & Hall. sh. 3.

Grafiau. Guide pratique pour l'analyse de la betterave à sucre par la méthode dite alcoolique. In 8°, 22 p. Bruxelles, G. Mayolez.

Heinzerling, Ch., Abriss der chemischen Technologie. mit besonderer Rücksicht auf Statistik und Preisverhältnisse. Kassel, Fischer. 3.—10. (Schluss-) Lfg. à *M* 2.

Hering, C. A., die Verdichtung des Hüttenrauches. Eine gedrängte Uebersicht über alle bekannt gewordenen Vorrichtungen und Verfahren zum Auffangen des Flugstaubes und zur Beseitigung des schädlichen Einflusses desselben, sowie der sauren Gase, welche im Hüttenrauche enthalten sind. 86 Fig. 8 (VII, 72 S.). Stuttgart, Cotta. *M* 5.

Handbuch der chemischen Technologie. Herausgegeben von ***P. A. Bolley***, fortgesetzt von ***K. Birnbaum***. 44. u. 45. Heft. gr. 8°. Braunschweig, Vieweg & Sohn.

Inhalt: 44. Die Fabrikation des Papiers. Von ***E. Hoyer***. 3. (Schluss-) Lfg. IX. u. S. 257—495 mit Holzschn. *M* 12.

45. Die chemische Technologie der Brennstoffe. Von ***C. Fischer***. 2. Lfg. V—VII u. S. 161—405 m. Holzschn. *M* 8.

Handbuch, internationales, für die Eisenindustrie und verwandte Gewerbszweige. 1. Bd. 1.—4. Abt. u. 2. Bd. 2. u. 3. Abt. gr. 8°. Berlin, Mitscher & Röstell. *M* 40.

Harrison, W. J., History of Photography. 12 ms. New-York. London. sh. 6.

Hummel, J. J., die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern. Deutsche Bearbeitung von ***E. Knecht***. gr. 8°, VIII, 379 S. mit Illustr. Berlin, Springer. Geb. *M* 8.

Johnson, Brasserie et maltage anglais appliqués aux systèmes français et belge par ***Georges Maw Johnson***. In 8°, 125 p. Bruxelles. fr. 20.

Jungfer, Paul, der gegenwärtige Mansfelder Kupferhüttenprocess und über neue Methoden zur Bestimmung geringer Mengen Wismut und Antimon im Handelskupfer. gr. 8 (51 S. mit 1 autogr. Taf.). Berlin, 1887. Freiberg, Craz & Gerlach. *M* 2.

Karabaceck, J., das arabische Papier. Eine historisch-antiquarische Untersuchung. gr. 4°, III, 92 S. mit Lichtdrucktafel und 2 Textabbildungen. Wien, Staatsdruckerei. *M* 6.

Kerl, B., die Fortschritte der metallurgischen Probirkunst in den Jahren 1882—1887. gr. 8°, IX, 98 S. mit Holzschnitten. Leipzig, Felix. *M* 4.

Kerpely's, A. v., Bericht über die Fortschritte der Eisenhütten-Technik im Jahre 1886. Herausgegeben von *B. Kosmann*. Neue Folge. 3. Jahrg. gr. 8°, XIII, 362 S. mit 15 lith. Taf. Leipzig, Felix. *M* 24.

König, J., procentische Zusammensetzung und Nährgeldwert der menschlichen Nahrungsmittel nebst Kostrationen und Verdaulichkeit einiger Nahrungsmittel. Graphisch dargestellt 5. verb. Aufl. gr. 8. 4 S. mit 1 Taf. in Farbendruck. Berlin, 1888, Springer. *M* 1,20.

Larbaletrier, A., Analyse chimique des matières agricoles: Notions élémentaires simplifiées. In 18° jésus, 36 p. avec 2 pl. Paris, Le Bailly. c. 50.

Le Chatellier, Recherches expérimentales sur la constition des ciments hydrauliques. In 8°, 99 p. et planche. Paris, impr. Marpon et Flammarion.

Ledebur, A., die Metalle, ihre Gewinnung und ihre Verarbeitung. 6. u. 7. (Schluss) Lfg. gr. 8°. Stuttgart, Weisert. à *M* 0,50.

Leplay, H., Endosmose de Dutrochet; Osmose de Dubrunfaut; Dialyse de Graham; Osmomètre; conférence faite à l'assemblée générale de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie. In 8°, 22 p. avec. fig. Paris, impr. Dubreuil.

Lunge, G., Coal Tar and Ammonia, 2d edition. 8°, 756 p. London, Gurney. sh. 31,6.

Marquisan, H., la Saccharine. 8°, 21 p. Marseille.

Martens, Traité élémentaire de photographie, contenant le procédé au collodium humide, le procédé au gelatino-bromure d'argent, le tirage des épreuves positives aux sels d'argent, le tirage des épreuves positives au charbon, par *J. Martens*. Gand, A. Hoste. fr. 1,50.

Miest, Etude sur l'emploi des charbons maigres dans les gazogènes. In 8°, 49 p. Bruxelles, E. Ramlot. fr. 1,50.

Monange, L., Les Drogues chimiques. VII, 263 p. Paris, Doin. fr. 3.

Moride, E., Traité pratique de savonnerie. Matières premières, Procédés de fabrication des savons de toute nature. In 8°, II, 406 p.avec 93 fig. Paris, Baudry.

Moyret, M., Traité de teinture et impression, blanchiment et apprêt de fils et tissus. T. 1. Des généralités. 1 livr. in 8°, p. 1 à 32. Lyon Mégret.

Muck, F., Elementarbuch der Steinkohlenchemie für Praktiker. 2. Aufl. gr. 8°, 64 S. mit 1 Tab. Essen, Bädeker. *M* 1,60.

Der Herr Verfasser hat sich hauptsächlich mit der Durchbildung der Steinkohlenchemie beschäftigt und hat auf diesem Gebiete namhafte Erfolge errungen. Seine Thätigkeit an der Bergschule in Bochum, im Mittelpunkte des grossen westfälischen Steinkohlenfeldes und einer von letzterem abhängigen grossartigen Industrie, setzt ihn in den Stand, das für den Praktiker, der mit der Gewinnung, Destillation, Vercokung und Verbrennung der Steinkohle zu thun hat, zu wissen Notwendige sicher beurteilen zu können, und seine glückliche Gabe, leicht fasslich vorzutragen, die sich auch in dem oben genannten Büchlein von neuem bewährt, macht seine Unterweisungen für den nicht mit tieferen chemischen Kenntnissen ausgerüsteten Praktiker in der That höchst wertvoll. Nach einigen Bemerkungen über allgemeine chemische Thatsachen und über die Oxydation und Vermoderung der Pflanzen behandelt M. in geeigneter Ausführlichkeit die Eigenschaften der Steinkohle und ihre verschiedenen Arten. Darauf wird die Vercokung der Kohle, die Gewinnung und Verarbeitung des Steinkohlenteers und die Leuchtgasbereitung

abgehandelt, und schliesslich werden nützliche Angaben über die Untersuchung der Steinkohlen und Coks gegeben. Die kleine Schrift erfüllt durchaus den vorgesetzten Zweck und wird in den Kreisen, für die sie bestimmt ist, sicher viel Nutzen stiften.

Muspratt's theoretische, praktische und analytische Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Encyklopädisches Handbuch der technischen Chemie von *J. Stohmann* und *B. Kerl*. 4. Aufl. 1. Bd. Schluss; II. Bd. 1. bis 10. Lfg. 4°. Braunschweig, Vieweg & Sohn. à ℳ 1,20.

Den Schluss des I. Bandes bildet zunächst der reich illustrirte Artikel Bleichen von *v. Cochenhausen*. Derselbe enthält auch die Geschichte und Zubereitung der vegetabilischen und animalischen Gespinnstfasern. Unter jenen sind natürlich Baumwolle und Flachs, unter diesen Wolle und Seide besonders eingehend behandelt. Manche neuere Patente hätten hier und da wol Berücksichtigung verdient. Von Wichtigkeit ist der Abschnitt über Untersuchung und Unterscheidung der Gespinnstfasern. Der I. Band enthält ferner noch die Artikel Bor und Brom von *Stohmann*. Die ersten 10 Lieferungen des II. Bandes werden in Anspruch genommen von dem sehr instructiven Artikel Brot (232 S.) von *Stohmann*, Cadmium, Calcium (mit Cementindustrie), Cäsium und Rubidium, Cer- und Yttriummetalle von *Kerl*, Chlor und Chlorkalk von *Stohmann*. Wir können hier nicht auf Einzelheiten eingehen und müssen uns auf die Versicherung beschränken, dass die Artikel im ganzen dem heutigen Stande der Wissenschaft und Technik durchaus entsprechen und auch in culturhistorischer Beziehung wegen der vielen historischen Entwickelungen höchst lehrreich sind.

Périache, Jules, Détermination pratique de la richesse saccharine de la betterave. In 8°, 27 p. Lille, impr. Danel.

Petermann, L'analyse de la betterave à sucre par la méthode dite „alcoolique." In 8°, 34 p. Bruxelles, P. Weissenbruch.

Petit, O., Des emplois chimiques du bois dans les arts et l'industrie. In 8°, 374 p. avec fig. Paris, Baudry et Co.

Piefke, C., die Principien der Reinwassergewinnung vermittelst Filtration. 8°, 50 S. Berlin, Springer. ℳ 1.

Preissig, E., die Presskohlen-Industrie. gr. 8°, XV, 303 S. Freiberg, Craz & Gerlach. ℳ 8.

Ramdohr, L., das Leuchtgas als Heizstoff für Küche und Haus. 8°, V, 62 S. mit Illustr. Halle, Knapp. ℳ 2.

Rothe, W., das *Röckner-Rothe*'sche Verfahren zur Reinigung städtischer und gewerblicher Abwässer. 8°, 20 S. mit Taf. Leipzig, Fock. ℳ 1,50.

Rotondi, E., Industria dell'amido e princ. applicaz. delle sostanze amidacee nei rapporti coll' agricultura. In 8°, p. 168. Roma, Botta. L. 2,50.

Roux, J. P., La Fabrication de l'alcool. La Rectification. In 8°, VIII, 70 p. avec. fig. Paris, G. Masson. fr. 3.

Sammlung von alkoholometrischen Reductions- und Hilfs-Tafeln. Herausgegeben von der k. k. Normal-Aichungs-Commission. gr. 8°, 181 S. Wien, Staatsdruckerei. ℳ 2.

Schröter, M., Untersuchungen an Kältemaschinen verschiedener Systeme. gr. 8°, 171 S. München, Oldenbourg. ℳ 4,50.

Schultz, G., die Chemie des Steinkohlenteers mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe. 2. Aufl. 2. Bd. Die Farbstoffe 1. und 2. Lfg. gr. 8°, 384 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. à ℳ 6.

Der zweite Band des früher schon erwähnten [1]) ausgezeichneten Werkes von *G. Schultz* enthält die Chemie der aus dem Steinkohlenteer hergestellten Farbstoffe. Der Verf. macht zunächst sehr interessante Bemerkungen über

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 488.

den Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und Farbe, über Fä
berei und Zeugdruck, Färben von Leder, Papier, Wachs etc., gefärbte Lack
Tinten, Verwendung der Farbstoffe in der Photographie, Analysen und M
kroskopie, und nimmt sodann seinen Hauptgegenstand in Angriff. In de
beiden vorliegenden Lieferungen werden behandelt die Nitrosofarbstoffe, N
trofarbstoffe, Axoxyfarbstoffe und das neuerdings so gewaltig angewachsen
Gebiet der Azofarbstoffe, ferner die Diphenyl- und zum Teil die Triphenyl
methanfarbstoffe. Die Patentlitteratur ist dabei in ausgiebigster Weise be
rücksichtigt, die Patentansprüche sind meistens wörtlich angeführt. Consti
tutionsformeln, Reactionen und charakteristische Eigenschaften sind ste
nach Möglichkeit angegeben. Von grossem Wert erscheint eine Tabelle, i
welcher, systematisch geordnet, sämtliche zur Zeit bekannte Azofarbstoffe neb
deren Handels-Bezeichnung, Formel, Haupteigenschaften, Darsteller und Litte
raturnachweisen aufgezählt sind. Dadurch wird in die verwirrende Mannig
faltigkeit dieses Gebietes eine wohlthuende Ordnung gebracht. Das *Sch.*'sch
Werk erweist sich mit jeder neuen Lieferung mehr als ein unentbehrliches
Hilfsmittel für den organischen Chemiker und besonders natürlich für den
Teerfarbenchemiker. Der Fleiss und die Sorgfalt des Verf. können nicht ge
nug anerkannt werden.

Siemens, F., über die Vorteile der Anwendung hoch erhitzter Luft für die Verbrennung im allgemeinen, sowie im besonderen in Bezug auf die Verbrennung von Leichen und die Zerstörung organischer Ueberreste. 2. Aufl. Mit Abb. gr. 8°. (36 S.) Berlin, Springer. *M* 0,80

Simmersbach, F., die Coksfabrikation im Oberbergamtsbezirke Dortmund mit Berücksichtigung des fremden Wettbewerbs. 4°, 64 S., mit 2 Taf. Berlin. Ernst & Korn. *M* 8.

Slater, J. W., Sewage treatment, purification and utilisation. 8°, p. 278. Whitaker. sh. 6.

Stammer, K., Lehrbuch der Zuckerfabrikation. 2. Aufl. 8°, XXXVIII. 1443 S. 562 Holzschnitte und Tafeln. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 42.

Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Spiritusmischungen. Amtliche Ausgabe der kaiserlichen Normal-Aichungs-Kommission. 8°, 96 S. Berlin, Springer. Cart. *M* 0,60.

Vogel, H. W., Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe. 2. umgearbeitete Auflage; mit 194 Holzstichen und 5 Tafeln. I. Teil: Qualitative Spectralanalyse. 8°, XII und 512 S. Berlin. Rob. Oppenheim 1889.

Die zweite Auflage des allbekannten Werkes von *H. W. Vogel* über praktische Spectralanalysen berücksichtigt alle die oft grossartigen Fortschritte, welche auf diesem Gebiete seit 1877 gemacht worden sind. Fast die ganze unorganische Stoffwelt ist jetzt spectroskopisch untersuchbar; wegen des Zusammenhanges der sich zwischen Spectrallinien und Atomgewicht ergeben hat, trägt die Spectralanalyse zur Lösung rein theoretischer Problem bei. Auf organisch-chemischem Gebiete hilft diese Wissenschaft, die Natur der Alkohole, Aether, Alkaloide festzustellen. Der Verf. hat infolge der Vermehrung des Materials sein Buch in 2 Bände teilen müssen, von welchen der erste, die qualitative Spectralanalyse behandelnd, reich illustrirt und gut ausgestattet, vorliegt. Nach einem lehrreichen Abschnitt über Instrumentenkunde, Absorptions- und Emissionsspectren, werden die Alkalien, alkalische Erden, Erden, Schwermetalle, Nichtmetalle im einzelnen untersucht. Abschnitte über Phosphorescenz- und Fluorescenzspectra und über Absorptionsspectra organischer Körper schliessen das Buch. Die Vollständigkeit, die klare bündige Darstellung und die vielen praktischen Hinweise, namentlich in bezug auf die Untersuchung organischer Körper, machen dasselbe zu einem unschätzbaren Führer und Lehrmeister auf einem der anziehendsten Gebiet

der Naturwissenschaft. Leider sind nicht wenig Druck- und Schreibfehler (z. B. Dydim statt Didym) stehen geblieben.

Wagner, *P.*, der Düngewert und die rationelle Verwendung der Thomasschlacke im Vergleich zum Superphosphat, Knochenmehl, rohen Peruguano und Coprolithenmehl. Mit Abbild. in Photographiedruck. gr. 8°, (VIII, 123 S.) Darmstadt Winter'sche Buchdr. *M* 2,40.

Wanklyn, *J. A.*, The Gas Engineers Chemical Manual. 2nd edit. 12 mo. p. 98 M. Ward. sh. 5.

Watt, *A.*, the Art of Soap-making. 3 edit. carefully revised. 272 p. London, Lockwood. sh. 7,6.

Wibel, *F.*, die Schwankungen im Chlor-Gehalte und Härtegrad des Elbwassers bei Hamburg. gr. 4°, 16 S. Hamburg, Friedrichsen & Co. *M* 1.

Wiesner, *J.*, die mikroskopische Untersuchung des Papiers mit besonderer Berücksichtigung der ältesten orientalischen und europäischen Papiere 4°, III, 82 S. mit Fig. Wien, Staatsdruckerei. *M* 6.

IV. Mineralogie, Geologie, Botanik.

Arnold, *E. L*, Coffee: its Cultivation and Profit 8°. Whittingham. sh. 10,6

Beiträge zur Geophysik. Abhandlungen aus dem geographischen Seminar der Universität Strassburg. Herausgegeben von *G. Gerland* 1 Bd. gr. 8°, LIV, 373 S. mit 7 Karten. Stuttgart, Schweizerbart. *M* 20.

Boutan, *T.*, Cours de botanique. In 28 jésus, 292 p. 66 fig. Paris, Hachette. fr. 2.

De Coninck-de-Windt, Le houblon. In 8°, 105 p. Alost, Van de Putte-Gossens.

Denys, Les nouveaux giesements de phosphate de chaux de la Picardie. In 8°, 23 p. Bruxelles, E Ramlot. fr. 1.

Detmer, *W.*, das pflanzenphysiologische Prakticum. 131 Holzschn. gr. 8°, (XVI, 352 S.) Jena, Fischer. *M* 8.

Feistmantel, *O.*, die Theecultur in Britisch-Ostindien. Im 50. Jahre ihres Bestandes, historisch, naturwissenschaftlich und statistisch dargestellt. gr. 8°, (VIII, 104 S.) Prag, 1888, Calve. *M* 2.

Friedel, *Ch.*, les Progrès de la minéralogie. 12 p.

Garnier, *L.*, Ferments et Fermentations. Etude biologique des ferments; Rôle des fermentations dans la nature et dans l'industrie. In 18 jésus, 318 p. avec fig. Paris, J. B. Baillière et fils. fr. 3,50.

Grandeau, *L.*, Études agronomiques. 1. serie: Nutrition des végétaux; Aliments azotès, phosphatés et potassiques des plantes. Engrais commerciaux, Experiences sur les phosphates. Culture rémuneratrice du blé; Champ d'expériences et de demonstration etc. 3 édit. In 18 jésus. VII, 313 p. Paris, Hachette et Co. fr. 3,50.

Haberlandt, *G.*, über die Beziehungen zwischen Function und Lage des Zellkernes bei den Pflanzen. 2 lith. Tafeln. (VIII, 135 S.) Jena, Fischer. *M* 3,60.

Hauptbericht der preussischen Schlagwetter-Commission, erstattet von A. Hasslacher, 2. Abt. gr. 8°, 259 S. Berlin, Ernst & Korn. *M* 10.

Hue, *F.*, Aux pays du pétrole: histoire, origines, exploitation du pétrole dans tous les pays du monde, avec plusieurs gravures, une carte, un tableau de la production de tous les gisements exploités, un lexique des termes techniques, et une bibliographie complète de tous les ouvrages concernant le pétrole. 2 édition. 308 p. Paris, Lecène et Oudin.

Jeanjean, *A.*, La géologie agricole appliquée à la culture de la vigne dans le département du Gard. In 8°. 86 p. Montpellier. Coulet. fr. 2.

Karte, geologische, von Preussen und den Thüringer Staaten. 1 : 25000. Herausgegeben von der kgl. preuss. geolog. Landesanstalt und Berg-

akademie. 32. Lfg. gr. Fol. 6 chromolith. Taf. und 6 Bohrkarten. Mit Erläuterungen. gr. 8°. Berlin, Parey. ℳ 18.

Kosmann, B., die Marmorarten des Deutschen Reiches. gr. 4 (62 S.) Berlin, Simion. ℳ 3.

Kerner v. Marclaun, A., Pflanzenleben. 1 Bd. Gestalt und Leben der Pflanze. 553 Abld. im Text und 20 Aquarelltaf. v. E. Heyn etc. Lex. 8 (X, 734 S.) Leipzig, Bibliog. Institut. ℳ 14.

Lobstein, E., les Mines de diamant du Cap. 16 p. Paris.

Lorscheid, J., kurzer Grundriss der Mineralogie. 8°, 30 S. mit Ill. Freiburg, Herder. ℳ 0,40.

Liebler, S. E., Compendio di botanica. Napoli, Domenico Cesareo, 1887. 8°, p. 84. L. 5.

Merivale, J. H., Notes and formulae for Mining Students. Cr. 8°. London, Lockwood. sh. 2,6.

Ochsenius, C., die Bildung des Natronsalpeters aus Mutterlaugensalzen. gr. 8°, IX, 176 S. mit einer Karte und 4 Profilen der mittleren südamerikanischen Westküste. Stuttgart, Schweizerbart. ℳ 5.

Pecher, F., Beiträge zur Kenntnis der Wässer aus den geschichteten Gesteinen Unterfrankens. gr. 8°, 76 S. Würzburg, Stahel. ℳ 2,40.

Pfuhl E., physikalische Eigenschaften der Jute. gr. 8°, VIII, 29 S. mit Ill. Berlin, Springer. ℳ 5.

Roth, J., allgemeine und chemische Geologie. 2. Bd., 3. Abt. Krystallinische Schiefer- und Sedimentgesteine. gr. 8°. Berlin, Besser'sche Buchh. ℳ 9.

Rüdorff, F., Grundriss der Mineralogie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. 5. Aufl. gr. 8°, IV, 98 S. Berlin, H. W. Müller. ℳ 1,20.

Sachs, J., Vorlesungen über Pflanzen-Physiologie. 2. Aufl. 391 Holzschn. gr. 8°. (XII, 884 S.) Leipzig 1887, Engelmann. ℳ 18.

Walter, H., Voyage dans le Caucase et Bacu. In 4°, 34 p. avec fig. Paris, Noyer.

Walter, H., I. Sur la présence du pétrole dans la Crimée (près de Kertsch) II. Levée géologique des terrains. In 8°, 12 p. avec fig. Paris Noyer.

Wyrouboff, G., sur la forme cristalline des chlorures doubles du cuivre et des métaux alcalins. In 8°, 7 p. et planche. Paris, impr. Chaix.

Yeats, J., the natural history of the raw materials of commerce. 3 edit. 520 p. London, Philip. sh. 6.

V. Verschiedenes.

Annali di Agricoltura 1888. Irrigazioni e laghi artificiali della Spagna. Relazione degli Ingegneri *G. Zoppi* e *G. Torricelli*. Con un Atlante. 8°, 305 S. 11 tavole. Firenza, Barbera 1888.[1])

Diese auf Veranlassung des italienischen Ackerbauministeriums entstandene Schrift behandelt die Bewässerungsverhältnisse und künstlichen Seen in Spanien, besonders der Provinz Murcia. Der mit Plänen und Karten ausgestattete Bericht dürfte auch für deutsche Volkswirte und Wasserbauingenieure von Interesse sein.

Annuaire, de l'observatoire municipal de Montsouris pour l'an 1888. In 18, 612 p. avec fig. Paris, Gauthier-Villars. fr. 2.

Annuaire pour l'an 1888 publié par le Bureau des Longitudes. Paris, Gauthier-Villars 18°, 808 S.

Das seit dem 7. Messidor des Jahres III (Juni 1795) erscheinende Jahrbuch giebt diesmal ausser den gewöhnlichen reichhaltigen Daten ausführliche Tabellen über Münzen, Statistik, Mineralogie, Meteorologie. Es enthält ferner eine meisterhafte Abhandlung von *Janssen* über das Alter

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 494.

der Sterne, Nachrichten des Admirals *Mouchez* über die Ausführung der photographischen Himmelskarte, und den interessanten Bericht über eine „magnetische Reise" des Herrn *Abbadie* im Orient, welche zur Erforschung der Aenderungen in der Declination und Inclination unternommen wurde, und auf welcher Land und Leute der Ausführung der magnetischen Beobachtungen oft seltsame Hindernisse in den Weg legten.

Figuier, L., Les grandes Inventions modernes dans les sciences, l'industrie et les arts. 9 édit. mise au courant des dernier progrès de la science. VI, 364 p. avec 145 grav. Paris, Hachette et Co. fr. 1,50.

Fischer, B., die neueren Arzneimittel. Mit in den Text gedr. Holzschn. 2. Aufl. VIII, 230 S. Berlin 1888, Springer. ℳ 5.

Focillon, A., Les grandes inventions des temps modernes. In 8°, 216 p. avec fig. Tours, Mame et fils.

Frahm, J., über den Transport und das Verladen der Steinkohlen. gr. 4°, 18 S. mit 3 Taf. Berlin, Ernst & Korn. ℳ 4.

Kleyer's Encyklopädie der gesamten mathematischen, technischen und exacten Naturwissenschaften. 13.—20. Lfg. gr. 8°. Stuttgart, Maier. ℳ 1.

Karmarsch, K., Handbuch der mechanischen Technologie. 6. Aufl. bearbeitet von *H. Fischer*. 1.—3. Lfg. gr. 8°. Leipzig, Baumgärtner. à ℳ 5.

Karmarsch und *Heeren's* technisches Wörterbuch. 3. Aufl., bearbeitet von *Kick* und *Gintl*. 86.—88 Lfg. gr. 8°. Prag, Haase. à ℳ 2.

Malloizel, G., Oeuvres scientifiques de *Michel-Eugène Chevreul*, doyen des étudiants de France (1806—1886). Avec une introduction de M. *J. Desnoyers*, de l'Institut, et une prèface de M. *Charles Brogniard*. In 8°, 299 p. et portrait. Paris, Lecerf.

Niemeyer, Vict., Alfred Krupp. Ein Bild seines Lebens und Wirkens. Mit Porträt und 2 Illustr. gr. 8°. Essen, Silbermann. ℳ 1.

Parville, H. de, Causeries scientifiques. Découvertes et inventions. Progrès de la science et de l'industrie. Année 1886 (26 anneé). In 18 jésus, 366 pages. Paris, Rothschild.

Rammelsberg, Carl, Friedr., Festschrift. 8°, 45 S. Berlin, Grosser. ℳ 0,60.

Schmidt-Weissenfels, Krupp und sein Werk. Lebensbild einer industriellen Grösse dieses Jahrhunderts. 8°, 107 S. mit Porträt. Berlin, Rosenbaum & Hart. ℳ 1.

Statistisches Jahrbuch für das Deutsche Reich. Herausgegeben vom Kaiserl. Statistischen Amt 9. Jahrg. 1888. 8°, 212 S. mit 2 chromolith. Karten. Berlin, Puttkammer und Mühlbrecht 1888. ℳ 2,40.

Als neue Gegenstände der Reichsstatistik erscheinen in dem 9. Jahrgange des Stat. Jahrbuchs die Unfallversicherung und die öffentliche Armenpflege, ferner Nachweise über die Berufsverhältnisse der Bevölkerung u. a. m. Die beiden kartographischen Beilagen beziehen sich auf die öffentliche Armenpflege.

Wibel, F., Chemisch-antiquarische Mitteilungen. 4°, 16 S. Hamburg, Friederichsen & Co. ℳ 1.

Wohlwill, E., Joachim Jungius und die Erneuerung atomistischer Lehren im 17. Jahrh. 4°, 66 S. Hamburg, Friederichsen & Co. ℳ 4.

Yeats, J, the Technical History of Commerce: or the Progress of the Useful Arts. 3 edit. Post 8°, 558 p. London, Philip. sh. 6.

Zais, E., die kurmainzische Porcellan-Manufactur zu Höchst. Ein Beitrag zur Geschichte des deutschen Kunstgewerbes. 4°, IX, 186 S. mit 3 Taf. und 18 Abbildungen im Text. Mainz, Diemer. ℳ 20.

NAMENREGISTER.

A.

Abel, rauchlose Sprengstoffe 188.
Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Trennung der β-Naphtylamin-δ- und β-monosulfosäure 467.
— Dioxynaphtalinmonosulfosäure 470.
— Tetrazodiphenyl- und α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure 489.
— Azofarbstoffe aus Paradiaminen des Stilbens und Fluorens 490.
— Azofarbstoffe aus Benzidindisulfosäure und Diamidoazobenzol 491.
— Hydrazine und Phenanthrenchinon 491.
— Azofarbstoffe aus Dioxynaphtalinsulfosäure 492.
— Chinolinroth 501.
—Isatin und Hydrazinsulfosäuren 504.
Actiengesellschaft für chemische Industrie, Reten aus Harzöl 474.
Adams, Kefir 385.
Aerated Fuel Company, Feuerung für flüssige Brennstoffe 248.
Ahrens, F., Spartein 449.
Albert, photographisches Aetzverfahren 532.
Albrecht, K., siehe *Will* und *Albrecht*.
Alén. J. E., abnorme Kuhmilch 378.
Alexéew, Destillation von Naphta 206.
Alftan, Salze in Petroleum und dessen Leuchtkraft 209.
Allen, H., Weizen 401.
Ambühl, G., Pflanzenbutter 400.
Amend, Pyroxylin 189.
Amthor, Weine aus Elsass-Lothringen 303.
— Hefe 324.
— Naturhonige 404.
Andrae, Stalldünger 421.
von Asboth, A., Stärkebestimmung 403.
Anderson, J. C, Ziegelmaschine 167.
Andouard, A., Phosphorsäure der Kuhmilch 377.
Annaheim, Oxynaphtol 472.
d'Arcy Boulton, Flusseisenblöcke 29.
Arnold, Abwässer 363.
Arnold, W., Walzwerk 47.
Arnould, J., Bacterien 369.
Arthur, M., siehe *Dittmar* und *Arthur*.
v. Asboth, A., Bestimmung der Stärke 285.
Athins, G. J., Verzieren von Glas 155.
Atkinson, J., Kühlen von Luft 375.
Atwater, O., amerikanische Fische 398.
Audouin, Emilit 195.
Audoug, Briquet-Presse 238.
Auer von Welsbach, Glühlicht 232.
Austin, R., elektrolytische Abscheidung von Eisen 9.

B.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Chinolinparasulfosäure 448.
— Thallin 449.
— Derivate des Thiobenzophenons 478.
— Rhodamine 481.
— Farbstoffe aus der Tetrazoverbindung des α-Naphtylendiamins 486.
— Tetrazophenyl und Naphtol-α-monosulfosäuren 487.
— Verbindung von Naphtazarin und Sulfiten 501.
Baecker, Kohlenteer 246.
Bädecker, Beizung von Eisen 10.
Bair, Sulfatofen 116.
— Flammofen 249.
Baker, J. H., Resorcinblau 483.
Baldwin, Aluminium-Natrium 57.
Balé, siehe *Worms & Balé*.
Balthasar, G., Universalwalzwerk 44
Bamberger und *Müller*, Carbazolblau 480.

Bang & Ruffin, Entfuselung von Rohspiritus 341.
Banks und *Brierley*, Absengen von Geweben 513.
Barataud, Stoffmühle, 523.
Barbier und *Leclanché*, depolarisirende Masse 549.
Barbier und *Vignon*, Phenosafranin 500.
Barnewitz, Sandstralgebläse 154.
Barns, Härtebestimmung des Stahls 11.
Barth, Rebdüngung 290.
Baruelle, Bearbeiten von Leder 436.
Batalin, Theesurrogat 409.
Bauer, M., Wassergas 243.
von Bauer, Th., Coksofen 240.
Bauermeister, Cementrollkörper zum Brennen 175.
Bauke, Glühofen mit doppeltem Herde 41.
Baum. H., Alkalipyrosulfate 106.
— Pararosaniline 476.
Bayer, J., Darrheizung 313.
Bayer, K., Thonerdehydrat und Alkalialuminat 148.
Bayley, Trennung des Zinks vom Nickel und Kobalt 87.
Beaufils, siehe *Fritschi* und *Beaufils*.
Béchaux, Destillationsapparat 341.
de Bechi, G., Baryumthiosulfat 146.
Bechi, Olivenölprüfung 400.
Bechstein, Trocknen von Braunkohlen-Nasspresssteinen 236.
von Bechtolsheim, C., Centrifuge 539.
Beckurts, siehe *Holst* und *Beckurts*.
Beda, A., Sulfogerbsäuren 433.
Bedson, P., Wässer aus Kohlengruben 356.
Beebe, A. L., Hydronaphtol 418.
Behr, A., ozonhaltige Luft 108.
— Luftzuführung bei Darren 314.
Behrend, O., galvan. Element 547.
Bell, Sturm-Zündhölzchen 208.
Bell, L., Hochofenprocess 20.
Benecke, Butterprüfung 387.
Bennert, Thiamine 506.
Benoist, L., siehe *Collin* und *Benoist*.
Bergami, O., Krapp 459.
Bergami, siehe *Liebermann* und *Bergami*.
Bergreen, Füllmasse 264.
v. Bernardos, Schweissen mittelst Elektricität 42.
Bernthsen, Monomethylorange 499.
Berseh, J., pasteurisirte Weine 300.
Berthelot, Pikrinsäure 191.
Bertrand, siehe *Kurtzwernhart* und *Bertrand*.
Bertrand, s. *Runge* u. *Bertrand* 211.
Bettendorf, Phosphorsäure 429.
Beusch, Changeant-Plüsch 513.
Beyer, Bestimmung der Phosphorsäure 427.
Bichel, Sprengstoffe mit geschwefelten Kohlenwasserstoffen 192.
Binder, O, Salpetersäure in Wasser 370.
Binon, J., Briquettespresse 238.
Bins, Kelterpresse 299.
Bischof, Thon von Tiefenfucha 157.
Bittinger & Hörmann, Kugelmühle 179. 533.
Blackhie, A., Fett-Emulsionen 354.
Blackman, Zellstoff 519.
Blaufuss-Weiss, Kühlapparat 337.
Blonet, B., Analyse des Stahls 14.
Blum, L., Bestimmung von Eisen 13.
Boake und *Roberts*, Desinfectionsmittel 431.
Bobrowicz, Reinigung v. Bierhefe 324.
Bockairy, M. P., Butterprüfung 389.
Bodländer, G., siehe *Traube* und *Bodländer*.
Böhringer & Söhne, α-Pyridyl-α-milchsaures Kalium 447.
Bögel, Zuckerfüllmasse 264.
Boernstein, E., Saccharin 448.
Böttcher, siehe *Krämer* und *Böttcher*.
Böttinger, Eichenholzgerbsäure 444.
Bohlig, Magnesia-Kohle 147.
Boiteau, P., Phylloxera 294.
Bolton, Sprengstoff 194.
Bolton und *Wanklyn*, Superphosphatreinigung des Leuchtgases 215.
Bondonneau & Foret, Stärkezucker 286.
Borchers, Antimongewinnung 89.
Borgmann, E., Gewürze 413.
Borsche, Stassfurter Kali-Industrie 136.
Bouchard, Hydronaphtol 432.
Bourgerel, siehe *Reillon*, *Montagne* und *Bourgerel*.
Bourquelot, E., Diastase 336.
Bowen, O., braunes Schiesspulver 187.
Brabant, F., Beschickung in Hochöfen 20.
Bragard, Zinkbestimmung 81.
Bramley, Chlormagnesium, Magnesiumcarbonat 147.

Brand, Manganbestimmung 16.
— Schnellcopirapparat 530.
Brandt, J. & von Nawrocki, G. W., Gold- und Silberpapier 527.
Breinl, Orseilleextracte 460.
Brélas, siehe *Pictet* und *Brélas*.
Briant, Bierwürze 322.
— Ferment des Malzes 323.
Bright Platinum Plating Company, blanke Platinüberzüge 92.
Brin, A., Oxydiren von Oel 351.
Brinell, J. A., Hohlgüsse 36.
Brin's Oxygen Company, Kiesröstung 101.
Brown, Käse 393.
Brown, F., Gichtaufzug 21.
Brown, J. Campbell, Pfeffer 414.
— Verfälschung des Pfeffers 415.
Brügmann, W., Kernschacht des Hochofens 21.
Brühl, L., Blauholzextract 459.
Brunn, A., Peptonpräparate 398.
Brunnemann, Phosphorsäurebestimmung 427.
Brunner, Druckplatten aus Celluloid 190.
— Löslichkeit von Anilinfarbstoffen 505.
Brydges, E. A., Conservirung von Häuten 435.
de Buck, Filtrirapparat 260.
Buczkowski, H., Lederanstrich 436.
Bücking und *Linck*, Thomasschlacke 30.
Bühler, Bromsilbergelatine-Glasplatten 528.
Bührer, J., Ziegelofen 171.
Büttner, W., Extractionsapparat 349.
Bulitsch, Mineralwasser 357.
Burger, Schmelzen von Copal 353.
Burkhard, Zuckerbestimmungen 274.
Burns, H., Ammoniaksoda 121.
Butzbach, W., Lederschärfmaschine 438.

C.

Calmels, siehe *Hardy* und *Calmels*.
Calmettes, Gypsen der Weine 301.
Campbell, Phosphorbestimmung 17.
Carlsson, Bessemerprocess 27.
Carnelley, T., Paraamidodiphenylsulfosäure 471.
Carnely und *Frew, W.*, bleierne Wasserleitungsröhren 362.
Carnrick, Milchpulver 384.
Carrière, J., Reblaus 295.
Cassella, L. & Co., Naphtylaminsulfosäure F. 466.
— Naphtolmonosulfosäure F. 468.
— Sulfosäuren ätherificirter Oxydiphenylbasen 472.
— schwarzblaue Azofarbstoffe 485.
Cattanagh, Rectification des Spiritus 339.
Caventou und *Girard, C.*, Cinchonin 451.
Cazeneuve und *Hugounenq*, Pterocarpin 458.
Chailly, siehe *Millochau* und *Chailly*.
Chambers, siehe *Kohler* und *Chambers*.
Chance, Schwefel aus Sodarückständen 125.
Le Chatellier, Einwirkung der Wärme auf Thon 158.
Chelius, C. jr., Holzschliff 518.
Chemische Fabrik Goldschmieden, Thonerde 148.
Chemische Fabriks-Actiengesellschaft, Rohanthracen, Reinigung 475.
Chevron, Pectin der Zuckerrübe 278.
Chuard, E., Kupfer im Most 301.
Chwalla's Söhne, Muster auf Sammt 515.
Claassen, Schaumgärung 262.
Claes, P., Mehl-Verfälschung 401.
Clark, Aluminiumlegirungen 56.
— Kohledestillation mit Kalk 214.
Clark, J., Bestimmung des Arsens in Pyriten 101.
Claudon und *Morin*, Cognac 342.
Claus, A. und *Meissner, A.*, Narcein 450.
Cleaver, Aluminium 57.
Clinch, C., Maischmethode 318.
Cobbaert, Streichholz-Trockner 202.
Cochrane, Chlormagnesium, Magnesiumcarbonat 147.
Cogswell, W. B., Kühlvorrichtung zur Abscheidung von Bicarbonat 121.
Cohn, Knochenmehl 425.
Collin, E., Buttersurrogat 390.
Collin, C. und *Benoist, L.*, Gerbstoffbestimmung 444.
Collin, C. und *Errain, L.*, Lederschwärze 436.
Combes, A., α-γ-Dimethylchinolin 447.
Compagnie Generale pour la Production du Froid, Kälteerzeugung 375.

Comstock und *Königs*, Chinaalkaloide 450.
Condy, Aluminiumpermanganatlösung 431.
Coninx, J., Walzdraht 47.
Conrad, M., und *Limpach, L.*, α-Phenyl-γ-oxychinolin 447. 448.
Cooper, siehe *Hermite, Paterson* und *Cooper*.
Coreil, F., siehe *Rietsch* und *Coreil*.
Cornelius, H., Hydrazoïne 495.
Cornet und *Yonck*, Sprengstoff 192.
Corron, C., Färbemaschine 514.
Cottrell, Carburiren von Gas und Luft 224.
Cowles, Gebr., Aluminiumeisen 9.
— Aluminium 57.
Cownley, A. J., siehe *Paul* und *Cownley*.
Cragin, siehe *Russel* und *Cragin*.
Craven, W., siehe *Hackung* und *Craven*.
Croll, S. H., Destillation von Ammoniakflüssigkeit 141.
Crooke, Gebr., Edelmetalle aus Kupferstein 69.
Cummings, U., Schwefelsäure und Cement 180.
Cuvelier, E., Oelpresse 348.
Czeczetka, G., Melasse-Spiritus 335.

D.

Daelen, R. M., Einkurbel-Compoundmaschine 46.
Dahl, C. G., Conserviren von Milch 383.
Dahl, J., Ausglühen von Stahl 41.
Dahl & Co, Fermentation von Blauholz 460.
— α-Naphtylamindisulfosäuren 464.
— Paradiamidodiphenylamin und Naphtylamin bezw. Naphtolsulfosäuren 486.
— Indulinfarbstoffe, Induline mittelst Phenylendiamin 503.
Dambergis, Schwefelwässer 359.
Danyss, Aschenbestimmung von Zucker 276.
Danser, S., und Graf *de Marcieu*, Färbeapparat 514.
Davenport, Apfelweinessig 408.
David, Söhne, lösliche Cacaomasse 412.
Davidsen, schweflige Säure im Rohzucker 276.
Davies und *Griffiths*, Weissblech 48.
Davies und *Harris*, Hopfen zu Papierzeug 523.
von Dechend, Azoxybenzol 463.
Deck, Th., farbige Emails 161.
Degener, Natriumchlorid 114.
— schweflige Säure im Rübensaft 256.
— Schaumgärung 263.
— Alkoholpolarisation der Rüben 274.
Degenkolb, Kartoffelsorten 334.
Dehne, Filterplatte 537.
Dejardin, A. C., Widerstandsfähigkeit der Reben gegen Phylloxera 294.
Delbrück, Kohlensäure und Haltbarkeit des Bieres 327.
Delsol, E. J., Kaliumcarbonat 137.
Denison und *Ward*, Guss von Rädern 37.
Denner, C., Vanillin 417.
Dennstedt, M. und *Zimmermann, J.*, Pyrrol und Aceton 446.
Derbsch, L., Casseler Ziegelöfen 170.
Desloges, Bisquits 396.
Dessendier, automatischer Copirapparat 530.
— Chlorknallgasphotometer 555.
Deutsche Asphalt-Actiengesellschaft der Limmer und Vorwohler Grubenfelder, Strassenbaumaterial 186.
Deutsche Sprengstoff-Actien-Gesellschaft, Nitrocellulose 188.
— Gelatiniren des Nitroglycerins 191.
D'Heureuse, Eismaschine 375.
Dick, siehe *Rileg* und *Dick*.
Dietrich, E., Opium 450.
Dietzell, Stalldünger 422.
Dietzsch, Etagenofen 174.
Dittmar und *Arthur, M.*, Kalibestimmung 429.
Döbner, Alkylcinchoninsäuren 449.
von Döhn, W., Butterbereitung 391.
Doyny, W., Flachsroste 508.
Donath u. *Müller*, Thiosulfate 100.
Donnadieu, A. L., Reblaus 295.
Donovan, R. E., *Haslett, F.* und *Johnston, J.*, Glasbläserpfeife mit Luftpumpe 152.
de Dordlodot, L., Vorwärmkammer für Glas.
Dorn, Braunkohlestaub 237.
Dott, D. B., Codein 450.
Drehschmidt, Schwefel im Leuchtgase 222.
Dreyer, R., Russ 457.
Dubois, Ch., Sublimirung von Rohschwefel 99.

Duclaux, *E.*, Baldriansäure 440.
Dünenberger, *C.*, Hefe 402.
Dürkopf, *E.* und *Schlaugk*, *M.*, Parvolin 455.
Dulitz, Sprengstoff 194.
Dunn, *W. G.*, Backpulver 402.
Duparc, *L.*, siehe *Pictet* und *Dupark*.
Durand & Huguenin, Naphtylendiamin-Derivate 500.
Durnford, rauchloses Schiesspulver 186.
Durst, Hefe 345.
Duryea & Grimm, Stärke-Trockenapparat 289.
Dutailly, Weichporcellan 160.
— Ecaille 161.
Dyar, *H. G.*, Ammoniak-Sodaprocess.
Dyckerhoff, *R.*, Magnesiazusatz zu Portland-Cement 181.
— Festigkeit von Portland-Cement 182.

E.

Eastman Company, Negativpapier 529.
Eaton, siehe *Torrey* und *Eaton*.
Ebert, siehe *Hoffmann* und *Ebert*.
Ecker & Co., Feuervergoldung 70.
Eder, Collodiumwolle 528.
— Hydroxylamin als Entwickler 529.
Edwards, Papiermaschine 525.
Egger, *E.*, Flusswässer 357.
Egleston, Probenehmer für Gold- und Silbererze 61.
— Amalgamation von Golderzen 63.
— Auslaugen silberhaltiger Golderze 68.
v. Ehrenstein, Scheidekalk 256.
Ehrlich, siehe *Roessler* und *Ehrlich*.
Eichhorn, siehe *Zscheve* und *Eichhorn*.
Einhorn, *A.*, Cocain 453.
Eitner, *W.*, Beschweren von Leder 435.
Ellin, *R.*, concentrirte Milch 384.
Elster, Wenham-Lampe 231.
— Lichtmessung 554.
Elze, Bierkühlapparat 321.
Emmens, Explosivkörper 194.
Engler, Deutsche Erdöle 204.
— Eigenschaften und Prüfung des Petroleums 207.
Enke, *C.*, Darre 314.
Erdmenger, *L.*, Cementringofen 176.
Erhardt, *F.*, siehe *Jochum* und *Erhardt*.
Errain, *L.*, siehe *Collin* und *Errain*.
Essen, *M.*, Trockenofen für Cementmasse 177.
Ewer und *Pick*, α-Naphtylaminsulfosäure 464.
— $\alpha\alpha$-Naphtolsulfosäure 469.
— Thioresorcin 474.
Eyckens, *O.*, Bleiweiss 455.

F.

Fahdt, *J.*, Pressglas 154.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Orthonitrophenol 463.
— β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure 465.
— alkylirte Naphtylaminsulfosäuren 467.
— Naphtoltrisulfosäure 470.
— Deltapurpurin 492.
— Azofarbstoffe aus alkylirten Naphtylaminsulfosäuren 493.
— Azofarbstoffe aus Diamidodiphenoläther 493.
— alkylirtes Indamin 504.
Farbwerke Meister Lucius & Brüning, Diphenylpyrazolon 446.
— Metaamidophenyllutidindicarbonsäureester 447.
— dialkylirte Amidobenzophenone 473.
— Farbstoffe aus Monaminen und dialkylirten Paradiaminen 500.
Fasquelle, Kartoffelkrankheit 334.
Faulkner, *F.* und *Virtue*, *W.*, Maischen 317.
Favier, Mahlen von Papierstoff 523.
Fehrmann, Auramin 480.
Feldmann, *A.*, Fluormagnesium 147.
Fewson, Abwässergase 426.
Field, Pyroxylin-Firniss 189.
Finkener, Leinöl und Leinölfirniss 353.
Fischbach, Holzwolle 623.
Fischer, *F.*, Einweichen von behaarten Fellen 434.
Fischer, *B.* und *Michaelis*, *H.*, Azofarbstoffe aus Diazomidoverbindungen 496.
Fischer, *E.* und *Tafel*, Acrose 278.
Fischer E. und *Wagner*, *P.*, Rosindol 479.
Fitton, Carbonisiren von Wolle 509.
Flebbe, *H. A.*, Filtriren gebrauchter Schmiermaterialien 355.
Flechner, metallurgische Auslaugerei 72.

Flechner, Nickelerze 86.
Fleiner, *A.*, Cementrollkörper zum Brennen 175.
Fleischer, Stalldünger 423.
Fleischmann, *W.*, Butteruntersuchung 387.
Fletcher, Sodafabrikation 129.
— Thomasschlacke 419.
Fleuss, Eismaschine 372.
Focke, *H.*, Bodewasser 362.
Föhr, Schwefelbestimmung 18.
Föhring, elektrolytische Entsilberung von Kupfer 74.
Fogarty, *T. B.*, Ammoniak und Ammoniumsulfat 142.
Fol, *F.*, Kältemischungen 371.
Foret, siehe *Bondonneau & Foret*.
Frank, *A.*, Calciummonosulfit 520.
Frank, *G.*, Spreewasser 362.
Franke, *B.*, Gasbürette 553.
Frankland, *E.*, Abwässerreinigung 353.
Fraser, Centrifugal-Pulverisateur 180.
Frauenfeld, siehe *Gerngros & Frauenfeld*.
Frehse, Salicylsäure 444.
Freire, *D.*, Wolfsfrucht, Alkaloid 454.
Freitag, *C.*, Zinkweiss 456.
Frère, Kalkreiniger 217.
Fresenius, *W.*, Acetometer 439.
Freund, *M.* und *Will*, *W.*, Hydrastin 463.
Fricker, *B.*, Kartoffel-Fruchtwasser 346.
Friedrichs, *F.*, Absorptionsflasche 551.
Fries, *J. W.*, Gerben mit Eisenvitriol und Soda 433
Fritschi, *A.* und *Beaufils*, Wasserstoffgas 108.
Fuchss, Sicherheits-Gashahn 229.
Fürst, *C*, Streutorf, 290.

G.

Gaedicke und *Miethe*, Photographie bei Magnesiumlicht 531.
Gaertner, *A.*, Trinkwasser 368.
Garrison, *L.*, Kleingefüge des Stahls 4.
Gauthier, Trefusia 397.
Gawalowski, *A.*, Erbswurst 396.
Gayon, *H.*, Aldehyde in Alkoholen 304.
Gedult, Bestimmung reducirend wirkender Zucker 277.
Gehrke, Farbebier 324.
Geigy, *J. R.*, Diamidodiphenylbasen 471.
Genge, Hefe-Anstell-Apparat 324.
Georgi, Sprenggase, 202.
von Georgievics, *G.*, Chinolinparasulfosäure 448.
Gérard, Celluloid 189.
— Firniss 353.
Gerhardt, *C.*, Glashahnverschluss für Büretten 550.
— Pipetten 551.
Gerngros & Frauenfeld, Hopfenfass 309.
Gesellschaft für chemische Industrie, Antipyrin 445. 446.
Geuther, Arsen 90.
Gewerkschaft Schalke, Ziegelpresse 168.
Giacosa, *P.*, Eugenol 445.
Giacosa u. *Monari*, Xanthoxylon 454.
Giles, *W. B.* und *Chearer*, *B.*, Phosphorsäure 113.
Gintl, *W.* und *Storch*, *L.*, Chlormethyl-Ecgonin 453.
Girard, *A.*, Bestimmung der Stärke 285.
Girard, *C.*, siehe *Caventou* und *Girard*.
Giraud, Trennung von Antimon und Zinn 90.
Gladyss, *T.*, Kaliumtartrat 442.
Glew, siehe *Heddle*, *Glew* und *Stewart*.
Gmelin, *O.*, Cupolofenbetrieb 39.
Godeffroy, Hunyada Lajos 358.
Godeffroy, *L.*, Verunreinigungen von Alkohol 407.
Godeffroy und *Koopmann*, rauchlose Verbrennung 247.
Görts, Gewinnung der Edelmetalle 62.
Göthe, *H.*, Bleichsucht der Reben 299.
Göttig, *Ch.*, Natronhydrat 130.
Goldmann, Analyse des Pfeffers und Zimmts 414.
Goldschmidt, Papaverin 450.
Goodwin und *How*, Giesspfanne 30.
Goslich, Dampfkochung der Maische, Dampfbraupfanne 318.
Gossage, Schwefelnatrium 117.
Goulson, Regenerativ-Gasbrenner 228.
Gouvy, *A.*, Cupolofenbetrieb 39.
Grabau, elektrolytische Gewinnung von Leichtmetallen 55.
Gräbe, *C.*, Auramin 479.
Graebe, *C.*, und *Juillard*, *P.*, Benzhydroltricarbonsäure 445.

Gräf, F, Mischen von Wasser mit Kohlensäure 368.
Grätzel, A., Magnesiumlampe 233.
Graff, Woll-Waschwässer 350.
Graham, Mangansulfat 88.
Gramsch, siehe *Warnecke, Keidel* und *Gramsch*.
Graves, Getreidestärke-Fabrikation 288.
Greyson und *Verly*, Lösung von gehärtetem Teer 213.
Griffiths, Eisenvitriol als Dünger 425.
Griffiths, siehe *Davies* und *Griffiths*.
Grimm, siehe *Duryea & Grimm*.
Grönland, bitteres Bier 328.
— Lactina Bowick 385.
Groesbeck, siehe *Perry* und *Groesbeck*.
Grözinger & Maus, Fassausbrenner 326.
Grosfils, P., Conservirung der Butter 391.
Gross, H., Schwarzfärben von Baumwolle 513.
Grote & Pinetta, Reinigung des Rohsprits 341.
Grothe, A., säurebeständige Behälter 186.
Gründler, Zünderkohle 238.
Grüne, formbare Cellulose 510.
Grüssner, A., siehe *Hazura* und *Grüssner*.
Guareschi, J., Ptomain 454.
Guilleaume & Co., Gasmesser 220.
Guillmette, E., Eucalyptushonig 405.
Gunn, H., Schwefelzink 456.
Gunts, G., Formmaschine 34.
Guttmann, A., Sandstralgebläse 154.
Guttmann, Explosion von Pikrinsäure 191.
— Sprengmittel bei Schlagwettern 196.

H.

Haas, B., Heidelbeersaft 299.
Hackmann, Läuterbottich 319.
— Bierwürze 320.
Hackney, J. und *Craven, W.*, Schachtofen 40.
Haege, Verhüttung von Erzen im Siegen'schen 78.
Hänisch und *Schröder, M.*, Schwefelsäureanhydrid 105.
Hänlé. O., Blütenhonig 405.
Haensch, siehe *Schmidt & Haensch*.
Haeuser, Trockenvorrichtungen für Braunkohle 236.
— Rührer an Braunkohletrockenapparaten 235.
Hagemans, Kohlenlager im südlichen Russland 238.
Hague, A., Arsenhaltige Wässer 359.
Hall, J. und *A.*, Glättmaschine für Leder 437.
Halske, siehe *Siemens & Halske*.
Hamacher, Kerzen 352.
Hambly, siehe *Thorpe* und *Hambly*.
Hampe, Zinnsteinanalyse 84.
Hanausek, Weizen- u. Roggenmehl 401.
— Eichelcacao 413.
— Piment 415.
— Safran, Macis 416.
Hannay, J. B., Schwefelsäure 102.
Hara, M. O., Seife 352.
Harcourt, Pentangaseinheit 233.
Hardy und *Calmels*, Pilocarpidin und Pilocarpin 454.
Hargreaves, J., Chlor und Salzsäure 96.
— Sulfat-Process 117.
Harris, siehe *Davies* und *Harris*.
Hartung, siehe *Steinle & Hartung*.
Harz, C. O., Senfsurrogat 417.
Hasemann, C., Malzwender 315.
Hasenclever, elektrolytisches Bleichverfahren 94.
Haubold, Koch-Kessel 514.
Hauenschild, H., Cementrollkörper zum Brennen 175.
Hauff, J., Aluminiumrhodanat 514.
Havemann, Bleigewinnung 80.
Hawliczek, Schwefelnatrium 117.
— Soda 118.
— Reinigung von Rohsoda und Ammoniak 120.
Hayduck, Hopfenharze 310.
Hazlett, F., siehe *Donovan, Hazlett* und *Johnston*.
Hazura, K., Untersuchung der Fette 399.
Hazura, K., und *Grüttner A.*, Oelsäuren 440.
Heckel, Natriumsulfibenzoat 431. 443.
Heckel, E. und *Schlagdenhauffen*, Kaffeesurrogat 411.
Heckmann, C., Rectificationsapparat 340.
Heddle, Glew und *Stewart*, Entfärben und Filtriren von Zuckersäften 259.
Heffter, Scheide- und Saturationsverfahren 256.

Heffter, Klärung von Zuckersäften mittelst Gerbsäure 258.
von Hefner-Alteneck, Amylacetat-Lampe 233.
Hehrer, O. und *Richmond, H. Droop*, Milchanalyse 381.
Heidemann, J. N., braunes Schiesspulver 187.
Heiden, phosphorsäurehaltige Schwefelsäure 423.
Heilmann, R., Continuirlicher Ofen zum Brennen von Cement 177.
Heinecke, O., Filtrirapparat 338.
Heintzel, C., Zusatzmaterial für Portland-Cement, Cement mit Chlorcalcium 180.
Heinzelmann, Dickmaischverfahren 337.
— Kartoffeltreber 344.
Heinzerling, C. -und *Schmid, J.*, Salzsäure und Chlor aus Chlormagnesium 95.
Heisch, Abwasser im Trinkwasser 370.
Hemming, J., Ammoniaksodaprocess 120.
Hempel, Magnesiumchlorid 146.
Hempel, A., Zellstoff 519.
Hempel, M., Eisenreinigungsmasse für Leuchtgas 219.
Hempel, W., Dynamitprüfer 200.
Henschke, H., siehe *Schmidt* und *Henschke*.
Henzold, O., siehe *Schrodt* und *Henzold*.
Herberts, H., Kiesabbrände 19.
— Kaustificirung concentrirter Alkalicarbonatlaugen 131.
Herberts, Schmelzofen mit Dampfstral 39.
Hering, F. W., Gerstenwaschmaschine 311.
Hermite, E., Bleichen mittelst Ozon und Wasserstoff 510.
Hermite, Paterson und *Cooper*, elektrolytisches Bleichverfahren, Bleichlösungen 511.
Hersfeld, Stickstoffdüngung für Rüben 252.
— Abpressen des Scheideschlammes 259.
— Schaumgärung 263.
— Invertzucker 281.
Hesse, Knallquecksilber-Zündschnur 196.
Hesse, Chinaalkaloide 451.
Hesse, Cocaidin 453.
Hesse, Cellulose-Kocher 519.
Hesse, siehe *v. Jobst* und *Hesse*.
v. Heyden, F., *Nachf.*, Oxychinolincarbonsäuren 445. 448.
von Heyden, F., *Nachf.*, siehe *Nencki* und *von Heyden*.
Heyer, C., alkalihaltige Erdalkalicarbonate 144.
Heymann, B., und *Königs, W.*, p-Oxybenzylidenlepidin 449.
Heymann, F., Reinigung von Draht 48.
Heymann, S. und *Klingbeil, W.*, Abläuterbottich 320.
Heyne, Magnesia-Kohle 147.
Hicks, B. J., Schmiermittel 354.
Hilgenstock, C., Calciumphosphat 30.
Hiller, R., Temperofen 41.
Hjelt, E., Meerwasser 356.
Hochmuth, F., Dampfmilcherhitzer 383.
Hochstetter, M., Selterwasser 368.
Hörmann, siehe *Bittinger & Hörmann*.
Hoffmann und *Ebert*, Läuterbottich 321.
Hoffmann und *Krüss*, Gold, Analyse 60.
Hofmann, J., Leipziger Leitungswasser 360.
Holderer, Gärkraft der Hefe 325.
Holm, J. F., siehe *Leebeck* und *Holm*.
Holst, G. und *Beckurts, H.*, Strychnin und Brucin 452.
Holsters, Wasserzeichen in Papier 526.
Holtz, E., Reinigung von Rohspiritus 342.
Holtzer und *Rateau*, Wassergas 243.
Homolka, B., Hydrazoverbindungen und Nitrosoverbindungen 496.
Honigmann, M., Schutz von Kupfer gegen Natronlauge 132.
Hood und *Salomon*, Weldonschlamm als Gasreinigungsmasse 218.
Hooper, D., Naregamia Alata 454.
Hope, W., Schiesspulver 187.
Hoppe, Gas-Schnittbrenner 228.
Hoppe und *Moh*, Aufbewahrung von Emulsions-Trockenplatten 530.
Horbaczewski, J., Harnsäure 442.
How, siehe *Goodwin* und *How*.
Howson, siehe *Long* und *Howson*.
Huch, W., Barometer 543.
Hüppe, Nusswürfelkohlen 237.
Hueppe, Wasserversorgung 360.
Hüstener Gewerkschaft, Reinigen verzinnter Bleche 49. 85.

Huggenberg, Nitrite der Alkalien und alkalischen Erden 138.
Hughes, T. V., siehe *Maxwell* und *Hughes*.
Hugounenq, Phosphatiren der Weine 301.
Hugounenq, L., Natriumkaliumcarbonat 138.
Hugounenq, siehe *Caseneuve* und *Hugounenq*.
Huguenin, siehe *Durand & Huguenin*.
Hunt, R. & Wilson, E., Baumwollensamenöl 349.
Hunt, siehe *Rosmey*, *Hunt* und *Shaw*.
Husnick, photomechanisches Hochdruckverfahren 532.
Hyatt, Filter 365.

I.

Ilges, R., Ausflussregulator für Maische 336.
Imbert, A. und *Léger, A.*, Ketten ohne Naht 38.
Immendorf, Kalkbestimmung 429.
Ince, Salicylsäure im Wein 305.
Isbert und *Stutzer*, Bestimmung der Phosphorsäure 429.
Ives, Aether-Sauerstoff-Kalklicht 232.
Iwand, siehe *Kühne* und *Iwand*.

J.

Jacobsen, E, Styrogallol 483.
Jacobsen, O., Schwefelwasserstoffgas 100.
Jacobsthal, Polarisationskörper 530.
Jackson, Gegenstände aus Asbest 186.
Jähns, Messung der Cohäsionskraft von Flüssigkeiten 552.
Jagenburg, Färben von Baumwolle 513.
Jago, W., Brotteiggärung 402.
Jahns, E., Trigonellin 454.
Jasper, siehe *Reinicke* und *Jasper*.
Jawein, Zinkbestimmung 81.
Jawein und *Lamansky*, Leuchtkraft des Naphtagases 226.
Jelinek, siehe *Wellner & Jelinek*.
Jensen, P., Conservirung von Milch 384.
Jentgen, Niederschlagen von Flugstaub 83.
Jentsch, E., Zink- und Bleiverluste bei Hochöfen 25.
Jessen, Kohlensäure 327.
— Mischen von Flüssigkeiten mit Kohlensäure 366.
v. Jobst und *Hesse*, Kolanüsse 412.
Jochum, P., pyrometrische Normalkegel 164.
— Eisenklinker 165.
Jochum, P. und *Erhardt, F.*, Mischapparat für Porcellenmasse 158.
— Brennofen mit überschlagender Sohlenfeuerung 170.
— Mischapparat für Cement-Rohmehl 179.
Johnson, Schiesspulver aus Nitrocellulose 189.
Johnson, J. Y., Einfetten von Wolle 351.
Johnston, Sprengkapseln 198.
Johnston, J. siehe *Donovan*, *Haslett* und *Johnston*.
Jolles, Mangansaures Blei 427.
Joly, Reinigung des Gases durch Ammoniak 215.
Joulie, H., Gelbsucht der Reben 299.
Jourdan, Manometer 542.
v. Jüptner, Kohlenstoffbindung im Eisen 5.
Juillard, P., siehe *Graebe* und *Juillard*.
Jungfer, Wismut und Antimon im Handelskupfer 71.
Jungfleisch, E. und *Léger, E.*, Cinchonein 451.
Jurisch, Abfall-Lauge der Kupferextraction 73.
— Chlor durch Elektrolyse von Chlorcalcium 94.

K.

Kaeber, Wasserreinigung 365.
Kaemmerer, H., Grundwasser 364.
Kaiser, Papiertrockenapparat 526.
Kalle & Co., Nitrosomethylanilin 501.
Kalversiep, W., Beschickung von Schachtöfen 178.
Kampf, Thermometer 545.
Kaspar, O., Futterstoffe 404.
Kasparek, Trockenvorrichtung 534.
Keck, L., kohlensaures Trinkwasser 368.
Keferstein, Rübenschnitzel-Trockenmaschine 255.
Kegel, E., Diamidodibenzolazodiphenyl 485.
Keidel, siehe *Warnecke*, *Keidel* und *Gramsch*.
Keil, Zinkofen 82.
Keil, Th., Kohlensäure-Apparat 112.
Kellner, C., Cellulose 520.

Kellner, O., Sake 406.
Kellogg, Walzen von Röhren 47.
Kennedy, Reinigung von Petroleumkohlenwasserstoffen 205.
Kern, A., Derivate der Thiobenzoesäure 474.
Kerner und *Weller*, Chininprüfung 451.
Kiltian, Patrone 198.
Kipper, C., Schweissverfahren 42.
Kipping, J. S., Isophtalsäure 445.
Kirchmayer, Peronospora 298.
Kirchner, Kälbernahrung 386.
Kirk, H., Puddelprocess 25.
Kirk, P., Stabeisenwalzwerk 45.
Klary, Druckplatten aus Celluloid 190.
Klaunig, Schlempe-Trockenapparat 344.
Klein, J., Ameisensäure im Wasser 370.
Klein, siehe *Schatteles* und *Klein*.
Kleiner-Fiertz, Aluminium 58.
v. Klenze, Labsorten 392.
Klingbeil, W., siehe *Heymann* und *Klingbeil*.
Knapp, Schlacken und Cement 181.
Knoll, A., Codein 450.
Knoop, A., Vacuum-Verdampfapparat für Feinsalz 115.
Knorr, L. und *Laubmann*, H., Triphenylpyrazol 446.
v. Knorre, Bestimmung des Mangans 15.
— Zerstörung von Bleiröhren 78.
Knublauch, Cyanverbindungen des Leuchtgases 143. 216.
Koch, C., Thermometerhalter 316.
Koch, F. W., Weinstockfallkäfer 297.
Kögel, Schrägwalzverfahren 44.
Kögel, H. C., siehe *Warter* und *Kögel*.
Koellner, A., Filter für Oel 355.
— Filterpresse 535.
König, Kreislauf des Stickstoffs 421.
König, J., Reinigung der Abwässer 362.
König, W., o-Oxychinaldincarbonsäure 448.
Königs, W., siehe *Heymann* und *Königs*.
Königs, siehe *Comstock* und *Königs*.
Koepp, R. & Co., Fluorantimondoppelsalze 514.
Körting, Teerfeuerung 213.
Kohler, F. und *Chambers*, W. A., Malzdarre 312.
Kolbe, Sprengstoff 195.
Konther, F., Chlorwasserstoff und Chlor aus Magnesiumchlorid 96.
— Wasserstoff 110.
Konther und *Pott*, Bestimmung des Zuckers im Scheideschlamm 275.
Koopmann, siehe *Godeffroy* und *Koopmann*.
Korschelt, O., Blauholzextract 460.
Kossel, A., Theophyllin 454.
v. Kostanecki, St., beizenfärbende Farbstoffe 483.
— Styrogallol 506.
Krämer, Steinkohlenteer 213.
— Dämpfen von Kartoffeln 335.
Krämer und *Böttcher*, Deutsche Rohpetrole 209.
Krammer, Kochapparat 318.
Kremel, A., Guarana 410.
Kreps, rotirende Malzdarre 311.
Krespler, H., Dämpfen von Thonwaaren 163.
Kretschmer, M., Borsäure in der Milch 384.
Kreusler, U., Backfähigkeit des Mehles 402.
Krietsch, Conserviren von Früchten 417.
Kröger, Krystallisationsgefäss für Kandiszucker 265.
v. Krohn, Amalgamirapparat 65.
Krohn, C., siehe *Wichelhaus* und *Krohn*.
Kron, R., Holländer 521.
— Sortirapparat 522.
Kroog, J., Filterplatten 537.
Krüss, Amylacetatlampe 233.
Krüss, siehe *Hoffmann* und *Krüss*.
Krukenberg, Fleischsolution 397.
Kühne, siehe *Rudolph & Kühne*.
Kühne und *Iwand*, Carbonisiren der Wolle 509.
Kulisch, Rheingauer Moste 302.
Kuntze, G., Safran 416.
Kuns, Stampfbeton 184.
Kupelwieser, F., Schmiedehämmer 42.
Kurtzwernhart und *Bertrand*, Gussblöcke 29.
Kuss, Quecksilbergewinnung zu Almaden 91.
Kyll, Holzstoff-Sortirapparat 518.

L.

Labler, C., Essig 408.
Ladd, E. F., Maultiermilch 378.

Ladenburg, γ-Picolin 447.
— Ptomain 454.
Ladewig, E. & Co., Pappen mit Zinkplatten 527.
de Lalande, J. P. E., Alkalien und alkalische Erden 129.
Lamansky, Naphtagas 226.
— siehe *Jawein* und *Lamansky*.
Lambert, M. A., Färbung von Wurst 394.
Lamblot, siehe *Malliar* und *Lamblot*.
Lambrecht, W., Feuchtigkeitsmesser 542.
Lamm, Bellit 195.
Landin, J., Gerben mittelst Elektricität 434.
Landolt, Polarisationsinstrumente 271.
Langbein, elektrolytische Nickelbestimmung 86.
Langen, siehe *Pfeifer & Langen*.
Langen, siehe *Theisen & Langen*.
Langer, C., Chlorkalkapparat 99.
Langhans, H., Schwefeln des Hopfens 309.
Lauer, Reibungszündung 197.
Laurent, Polarimeter 273.
Lauterborn, Aluminium 57.
Lauth, Weichporcellan 160.
— Scharffeueremail 161.
— Ecaille 161.
de Laval, Laktokrit 380.
Lawrence, Carburirapparat 225.
Leclanché siehe *Barbier* und *Leclanché*.
Ledebur, Kohlenstoff im Eisen 4.
— Aluminiumeisen 9.
— Beizbrüchigkeit des Eisens 10.
— Profil des Hochofens 22.
Leebeck, A. R. & Holm, J. F., Albumin-Maltose 404.
Leeds, A. R., organische Stoffe im Wasser 370.
— Farbstoffe in der Butter 390.
Léger, A., siehe *Imbert* und *Léger*.
Léger, E., siehe *Jungfleisch* und *Léger*.
Lehmann, Schmelzen von Copal 353.
Lehmann, K. B., Suppennahrung 397.
Lenz, Stickstoffbestimmung 429.
Leonhardt, A. & Co., Diamidostilbendisulfosäure, alkylirte Stilbendisulfosäurefarbstoffe 497.
Leonhardt und *Priem*, Holzzerkleinerungsmaschine 520.
Leplay, Osmose 267.
Levi, Tetramethyldiamidodiphenylthienylmethan 479.
Lewin, Sprengstoff 195.
Lewis, Verarbeitung von arsenhaltigen Erzen 82.
— Farbe 90.
Leykam, Bleichen von Jute 512.
Liborius, Kalkwasser gegen Mikroorganismen 365.
— Desinficirende Wirkung des Kalkes 430.
Liebermann und *Bergami*, Ruberythrinsäure 459.
Liebermann, C. und *Römer, M.*, Alkannawurzel 459.
Liebreich, Borsäure als Conservirungsmittel 396.
Liesegang, Objectivverschluss 531.
Lilienthal, G., plastische Masse 185.
Limpach, L., Xylidin 463.
Limpach, L., siehe *Conrad* und *Limpach*.
Linck, siehe *Bücking* und *Linck*.
Lindet, L., Branntweine 407.
Lindner, Sporenbildung der Hefe 325.
Linget und *Viaudey*, Glycerin 352.
Lintner, Farbmalz 316.
— Milchsäure 441.
— Fermente 335.
— Diastase 440.
v. Lippmann, Schaumgärung 263.
— Brenzcatechin im Rübenrohzucker 279.
— Rübendüngung 423.
Lipps, Waschen des Malzes 317.
Lissenko, Zersetzung des Petroleums 210.
List, K., Dichte und Härte des Stahls 5.
Lochmann, C. E., Anis 417.
Löbisch und *Schoop*, Strychnin 451.
Löffler, Mikroorganismen in Milch 377.
Lövinsohn, E. und *Striegler M.*, Aetzstrontian 146.
Löw, F., Reblaus 295.
Löwe, Sprengstoffe 195.
Löwe. J., Bleiweiss 455.
Loewy, Aetzalkali 130.
Lohmiller, Patrone 198.
Lohse, photograph. Entwickler 529.
Long und *Howson*, Fasereisen 27.
van der Loo, S., Nachpresse 164.
Loomis, Wassergas 244.
Lorenz, Metallpatronenhülsen 198.
— Comprimiren von Pulver 199.

Lowe, *W. F.*, Butterprüfung 389.
Lowry, Steinbrecher 19.
Lütcke, Kupfersulfatelement 546.
Lugo, *O.*, galvanisches Element 547.
Luckow, *C.*, Oxalsäure 442.
Lübcke, Trubsäcke 323.
Lürmann, *F. W.*, Gestell des Hochofens 22.
— Winderhitzer 23.
Luhmann, siehe *Rommenhöller* und *Luhmann*.
Lunge, *G.*, Bleikammerprocess 104.
— Wassergas 226.
Lunge, *G.* und *Rohrmann L.*, Absorptionsapparat 538.
Lunge, *G.* und *Schoch*, Chlorkalk 94.
Lunge, *G.* und *Schmid*, *J.*, Coksofenteere 461.
Lustig, *S.*, Wasserstoffsuperoxyd 110.
Lux, Bestimmung des Mangans 88.
— Apparat zur Abscheidung flüssiger oder fester Körper aus Gasen 214.
— Bestimmung des spec. Gew. von Gasen 551.

M.

Macadam, Agolit 524.
Mac Cay, Arsen, Bestimmung 90.
Macco, *H.*, Winderhitzer 23.
Macdonald, *J. W.*, Marantastärke 403.
Mach, *E.*, Capweine 303.
Mach, *E.* und *Portele*, *K.*, Kupfer im Wein 304.
Mackintosh, Nickelanalysen 86.
Märcker, Thomasschlackenmehl 419.
Magnanini, Methylchinolin 44.
Majert und *Richter*, *G.*, Wasserstoffgas 108.
Mallary, Espartogras 516.
Malliar und *Lamblot*, Eintauch-Osmosir-Batterie 268.
Malot, Phosphorbestimmung 17.
v. Maltzan, Kalkphosphate 1 6.
— Thomas-Schlacke 148.
Manfroni, *B.*, Eisapparat 372.
Mannesmann, *A.*, Schrägwalzverfahren 45.
Mansfeld. Butteruntersuchung 389.
Mansfeld, *M.*, Chocolade 412.
Graf *de Marcieu*, siehe *Danzer* und Graf *de Marcieu*.
Markownikoff, Glaubersalz-Seen 357.
Martell, *H.*, Stahl als Schiffsbaumaterial 12.
Martens, Krystallisationserscheinungen im Eisen 1.
— Festigkeit von Drähten 11.
— Druckfestigkeit von Magnesium 55.
Martin, Iridium 92.
Maschinenfabrik Germania, Waschapparat für Gerste 310.
Maskrey und *Phillips*, Weiss- und Ternblech 48.
Mason, Gold- und Silberscheidung 70.
Matthes, *E.* und *Weber*, poröse Cement-Körper 184.
Matthieson, Schwefelnatrium 117.
— Soda 118.
— Reinigung von Rohsoda und Ammoniak 120.
Maus, siehe *Grozinger & Maus*.
Maxwell Young, Farbe für Textilfasern 513.
Maxwell, *W.* und *Hughes*, *T. V.*, Quecksilber-Luftpumpe 540.
Mayer, *E.*, Doppel-Darre 312
Meinecke, Manganbestimmung 16.
— Analyse der Thone 158.
Meissner, *A.*, s. *Claus* u. *Meissner*.
Meister, Hopfenbüchsen 309.
Melvin, *J. B.*, Harze 352.
Mendes de Leon, *A.*, Eisengehalt der Milch 377.
Menges, Reduction von Metalloxyden 556.
Menke, *A. E.*, s. *Scovell & Menke*.
Merck & Co., sulfophosphorsaure Salze 139. 421.
Merck, siehe *Plugge* und *Merck*.
Merkling, *M.*, Sesamöl 400.
Meyer, *E.*, Ammoniak aus Melasse-Rückständen 142.
— Oxalsäure 442.
Meyer, *F.*, Pepsin 398.
Meyer, *V.*, Schmelzpunkt des Magnesiums 55.
Michaelis, *H.*, siehe *Fischer* und *Michaelis*.
Middendorf, Osmosiren von Melasse 268.
Miethe, siehe *Gaedicke* u. *Miethe*.
Millard, Cacaobutter 400. 412.
Millian, *E.*, Baumwollensamenöl 440.
Millochau, *A.* und *Chailly*, *J.*, Gerbprocess 432.
Millot, *M.*, Röhrenformmaschine 35.
v. Mitzlaff, *H.*, Hydraulische Trockenpressen 166.
Möhler, Glühofen 70.

Mönkeberg, *K.*, Reinigung von Putzbaumwolle 354.
Moh, siehe *Hoppe* und *Moh*.
Mohler, *J.*, Reinigungssäure des Steinkohlenteers 447.
Mohr, Phosphorsäurebestimmung 427.
Monari, siehe *Giacosa* und *Monari*.
Mond, *L.*, Ammoniak und Salzsäure aus Salmiak 97.
Monier, Eisengerippe mit Cementumhüllung 183.
Montagne, siehe *Reillon*, *Montagne* und *Bourgerel*.
Moore, Nickelerze, Analyse 86.
Moore, *M. R.*, Formmaschine 34.
Morawski, *T.* und *Stingl*, *J.*, Sojabohne 400.
Morel, *J.*, Natriumkaliumcarbonat 138.
Morgan, Bestimmung des Siliciums 15.
— Manganbestimmung 16.
— Schwefelbestimmung 18.
Morin, *E. C.* Cognac, 407.
Morin, siehe *Claudon* und *Morin*.
Moritz, *E. R.*, Wasser-Einfluss auf Malzwürzen 322.
Moritz, *J. & Seucker*, *P.*, Düngung für Rebencultur 289.
Moser, *E.*, Mainwasser 362.
Mougin, Befestigungssystem 199.
Fürst *Mourawoff*, alkalisches Eiweiss 399.
Muck, Schwefel in Steinkohle und Coks 221.
Müller, Bleiröhren 78.
Müller, siehe *Bamberger* u. *Müller*.
— siehe *Donath* und *Müller*.
Müller, *A.*, Holzschliff-Bestimmung 517.
Müller, *C.*, Torfstechmaschine 235.
— Kniehebelpresse 537.
Müller, *E.*, Maischreinigungsmaschine 337.
Müller, *F.*, Zersetzung der Steinkohle 221.
Müller, *J.*, Ingluvin 398.
Müller, *M.*, Ammoniakbestimmung im Wasser 370.
Müller, *M.*, Bleiröhren 361.
Müller, *O. H.*, Compound-Reversirmaschine 46.
Müller, *R.*, Hohlgussstücke 37.
Müller, *R. J.*, Holzschliff 518.
Müller-Thurgau, Edelfäule der Trauben 302.
Muencke, Gasolingas 226.
Munktell, Goldextraction mittels Chlorkalks 68.
Munton, *J.*, Luppen-Walzwerk 46.
Musitzky, *E.*, Schaumwein 302.
Mylius, Jodstärke 286.

N.

Nacke, *E.*, Holländer 522.
Naidenovitsch, siehe *Theegarten* und *Naidenovitsch*.
Nakahama, *T.*, Rotweinfarbstoff 305.
Nast, Ammoniak aus Dünger 143.
Nauss, siehe *Redeker* und *Nauss*.
von Nawrocki, siehe *Brandt & von Nawrocki*.
Nencki, *M.* und *von Heyden*, *F. Nachf.*, Salole 443.
— Hydrazinderivate der Laevulinsäure 445.
Nesbit, *E. P.*, Enthaaren von Häuten 435.
Nessler, *J.*, Sauerwurm 297.
Nettlefold, *F.*, Nitrirung von Cellulose 187.
— Hygroskopicität des Salpeter 188.
Neu, Kohlenstoffbestimmung 15.
Neuerburg, *M.*, Doppelsectorenbrecher 19.
— Cylindermühle 543.
Neuffer, Chilisalpeter als Dünger 424.
Neuhauss, Schlempenmauke 344.
Neumann, *A.*, Dämpfen von Kartoffeln 335.
Neumann, *G.*, Bestimmung des Eisens in Schlacken 13.
Neupert, Muster auf Celluloid 190.
Nevinny, *J.*, Feigen-Kaffee 412.
Nevole, *S.*, Feuerungsanlage 249.
Newall, Ferrocyannatrium der Rohsoda 124.
Niederstadt, Safran 459.
v. Niessen, Scheidesaturation 258.
Nobbe, wilde Kartoffel 334.
Nobel, *A.*, Sprengstoff 194.
Noirot, *P.*, Kaffeeextract 410.
Nordmann, O., Presse zur Herstellung von Thontrögen 163.
Norton, *L. M.* und *Richardson*, *H. A.*, fette Säuren der trocknenden Oele 440.
Nowea, *T. S.*, Milchsäure 441.
Nowotny, *E.*, Kaoline 159.

O.

Oberlin, *C.*, Rebenzucht 291.
Odelstjerna, Chromeisen 8.

Odelstjerna, Chromerz, blasenfreie Stahlblöcke 32.
v. Oechelhaeuser, Gas- und Druckregler 229.
Oechsner de Coninck, Nicotin und Sparteïn 449.
Oehler, K., Tetraamidosubstitutionsproducte des Triphenylmethans 477.
— Tetrazodiphenylchlorid und aromatische Metadiamine 484.
O'Keenan, primäre Batterie 547.
Oppermann, Magnesiascheidung 257.
Orlowski, Rübengestalt 252.
Otto, Superphosphate 420.
Otto, C. & Co., Regenerativ-Coksöfen 240.
Otto, R., Ameisensäure 439.
Otto, siehe *Schrader & Otto*.
Outerbridge jun., A. E., Muster auf Gussstücken 37.

P.

Paalzow, elektrischer Leitungswiderstand des Eisens 12.
Padé, spec. Gewicht des Kaffees 410.
Pagenstecher, Holzschleifmaschine 517.
Pagnoul, Rübensamen 252.
Palm, Frauenmilch 376.
Parcus, Rohrzuckerprüfung 277.
Parkes, Entsilberungskessel 66.
Parnell und *Simpson*, Schwefelammonium im Ammoniak-Sodaprocesse 102.
— Schwefelwasserstoff 102.
Partington, Papierzeug-Kocher 520.
Passburg, Vacuumtrockenapparat 534.
Paterson, siehe *Hermite*, *Paterson* und *Cooper*.
Patte, Gebr. und *Serrant, E.*, Weinhefe 305. 345.
Paul, B. und *Cownley, A. J.*, Theesorten 409.
— Rösten von Kaffee 410.
Paul, L., Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenyldicarbonsäure 488.
Pearson & Co., Creolin 431.
Pellet, Zuckerbestimmung 275.
Pelzer, F., Luft- und Gasfilter 537.
Penman, Gussform für Ketten 39.
Percy, Aluminium-Mitisguss 9.
Pernet, Thermometer 543.
Perry, Kobalt 87.
Perry und *Groesbeck*, Apparat zum Anzeigen von Grubengas 554.
Peter, Oele und polarisirtes Licht 400.
Petermann, Stickstoffdünger 423.
Peters, Kupfergewinnung 72.
Petersen, C., Skyr 385.
Pfeiffer, Gasbehälter 220.
Pfeifer & Langen, Abscheidung von Raffinose 280.
Pfeiffer A., Abwässer 363.
Pfeiffer E., Stassfurter Kaliindustrie 135.
Pfeiffer, Gebr., Pendellederwalze 437.
Phillips, siehe *Maskrey* und *Phillips*.
Phipson, Bestimmung von Phosphorsäure 429.
Picard, E., Kühlen des Glases 152.
Pick, siehe *Ewer* und *Pick*.
Pictet, A. und *Duparc, L.*, Aethylindol 447.
Pictet, R. und *Brélaz*, Schwefligsäure-Lösung für Zellstoffbereitung 518.
Pieper, C., Entgasen von Brennstoffen 241.
Pietzka, E., Doppelflammofen 27.
Pilloud, Luptpumpe 541.
Pinet, Salol 431.
Pinetta, siehe *Grote* und *Pinetta*.
Piot, Destillationscolonne 340.
Pitzler, H., Hadernschneider 521.
Piutti, A., Asparaginsäure 442.
Plagge und *Proskauer, B.*, Berliner Leitungswasser 359.
Planchon, J. E., neue Rebe 289.
Platz, B., Saigerungserscheinungen im Roheisen 7.
— Schwefelbestimmung 18.
Plugge und *Merck*, Papaverin 450.
Pohl, Gaswascher 219.
Poirrier, A. F. und *Rosenstiehl, A.*, Anthrachinon 475.
— Farbstoffe aus Azoxyanilin, Azofarbstoffe aus Dinitrobenzil 498.
Poirrier, Roussin und *Rosenstiehl*, violete Azofarbstoffe 498.
Polakowski, H., Mineralquellen 358.
Polenske, E., Cocaïn 453.
Pollak, E., Salpetersäure im Wein 305.
Polóny, C., Natronseife 352.
du Pond, E., Sprengstoff 194.
Portele, K., siehe *Mach* und *Portele*.
Pott, siehe *Konther* und *Pott*.
Prauseck, Cupolofenbetrieb 39.
Priem, siehe *Leonhardt* und *Priem*.
Prihradny, Puddelofen 26.
Primary Battery Company, Polplatten für Batterien 546.

Priwoznik, Kupferrhodanür 72.
Proskauer, *B.*, siehe *Plagge & Proskauer*.
Prudden, *J. M.*, Bacterien im Eis 376.

Q.

Quaglio, Beschicken von Coksöfen 239.
Quasthoff, Kalidünger 425.
Quiri, *J.*, Kälteerzeugungsmaschine 372.

R.

Rabitz, *C. W.*, Filter 535.
von Rad, *A.*, Suinter 350.
Rainer, *J.*, Lenfantine 385.
Rappaport, Fettkörper aus Hirse und dergl. 351.
Raschig, salpetrige und schweflige Säure 103.
— Bleikammerprocess 104.
— Hydroxylamin 113.
Rateau, siehe *Holtzer* und *Rateau*.
Rathay, *E.*, Geschlechtsverhältnisse der Vitis-Arten 291.
Rau, *H. M.*, Gerbstoffextracte 432.
Raub, *E.*, Thermoelektrische Batterie 548.
Ravá, Käsefabrikation 391.
Rave, Teerückstände der Petroleumraffinerie 205.
Rauson, *C.*, Indigo 460.
Reale, *N.* Anagyrin 454.
Redecker, *H.* und *Nauss*, Zerreissmaschine 517.
Reeb, *M. E.*, Schüttelkefir 385.
Reeves, Geruchlosmachen von Cloaken 426.
Regener, Kunstdünger 424.
Rehse, *C.*, Festigkeitsprüfer für Papier 516.
Reibenschuh, Mineralwässer 357.
Reichardt, *E.*, Bleiröhren 361.
— Fischfutter 399.
Reillon, *Montagne* und *Bourgerel*, Aluminium 57.
Reinhard, siehe *Rössler* und *Reinhard*.
Reinhardt, Manganbestimmung 16.
— Cyantitanstickstoff 25.
Reinicke & Jasper, Knotenfänger 524. 525.
Reininghaus, *G.*, Malzwender 315.
Reinke, Bestimmung der Stärke 285.
— Brauwasser 308.
— Extractausbeute beim Maischen 322.
— Luxus-Liqueure 343. 408.
Reinsch, *P. F.*, Gerbeverfahren 433.
v. Reis, Analyse des Eisens, Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen 13.
— Si-Bestimmung im Eisen 15.
Reynolds, Atomgewicht des Zinks 81.
Reitlechner und *Weigelt*, alte Weine 303.
René, *C. A.*, Behandlung von Holz mit Ozon 510.
Richards, *W. A.*, neues Natriumcarbonat 119.
Richardson, *H. A.*, siehe *Norton* u. *Richardson*.
Richmond, *H.*, *Droop*, siehe *Hehner* und *Richmond*.
Richter, Bleiröhren 361.
Richter, *G.*, siehe *Majert* und *Richter*
Richter, *R.*, Gasapparat 549.
Richter, *W.*, Reinigungapparat für plastische Massen 158.
Ridsdale, colorimetrische Bestimmung des Kohlenstoffs 14.
Ridsdale, siehe *Stead* und *Ridsdale*.
Rieck, *O.*, Reinigung von Oel 349.
Riefenstahl, *T.*, Conservebüchsen 18.
Riemann, chlorirende Röstung mit Ferrisulfat 73.
Riemer, Kügelchenbildung im Gusseisen 8.
Rietsch und *Coreil*, *F.*, Safran 416
Riley, *J.*, Blechfabrikation 12.
Riley und *Dick*, Batho-Ofen 31.
Roberts, siehe *Boake* und *Roberts*.
Robinson, *T.*, Chlor und Salzsäure 96
— Hargreaves-Sulfat-Process 117.
Röder, *F.*, Gärbottich-Bierkühler 325.
Römer, *M.*, siehe *Liebermann* und *Römer*.
Roemheld, *J.*, Zerkleinerungs-Maschine 179.
Röse, *B.*, Milchfettbestimmung 380.
Roessler und *Ehrlich*, Wassergas. 243.
Rössler und *Reinhard*, Malz-Entkeimungsmaschine 316.
Rogerson, *J. E.*, *Statter*, *J. G.* und *Stevenson*, *J. S.*, elektrischer Ofen 59.
Rohrbeck, Wärmeschrank 544.
Rohrkrämer & Sohn, Düngemittel 424.
Rohrmann, *L.* und *Streit*, *G.*, Salpetersäure 112.
Rohrmann, *L.*, siehe *Lunge* und *Rohrmann*.
Romberg-Nisard, *A.*, Verbindung von Glas mit Metall 155.

Rommenhöller und *Luhmann*, Entgasungsapparat 111.
Roos, J., Thiochinolin 448.
Rose, Destillation von Kohle 212. 244.
Rosenstiehl, A., siehe *Poirrier* und *Rosenstiehl.*
Roser, L. J., Dinitrodibenzyl 471.
Ross, pasteurisirtes Bier 327.
Rossney, Hunt und *Shaw*, Gasdruckregulator 229.
Roth, Roburit 193.
Rothenfelder Salinen- und Soolbad-Actiengesellschaft, Salztrockenöfen 115.
Rouff, Chrom und Chromlegirungen 89.
Rousse, Milchwaage 379.
Roussin, siehe *Poirrier*, *Roussin* und *Rosenstiehl.*
Rudolph & Kühne, Reinigung carbonisirter Wolle 508.
Ruffin, siehe *Bang & Ruffin.*
Runge und *Bertrand*, Gasretorten-Lademulde 211.
Ruppert, Retortenverschluss, Gasvorlagen 212.
— Gaskühler 215.
— Scrubberberieselung 216.
— Gasreiniger 217.
Ruppert, A., Pasteurisiren des Bieres 326.
Ruppert, O., Trennung von Flüssigkeiten 557.
Russel, Silbererz-Auslaugerei 67.
Russel und *Cragin*, Knotenfänger 525.

S.

Saare, Futterwert der Pülpe 286.
Sachs, H., Treibriemen-Schutzmasse 436.
Sachs, T., Spargel 418.
Sack, C., Thermometer 545.
Sack, H., Universalwalzsystem 42.
Salamon, siehe *Hood* und *Salamon.*
Salkowski, E., Leberthran und Pflanzenöle 401.
Fürstl. *Salm*'sche Eisenwerke, Filterplatten 536.
Salzer, Vanillin im Alkohol 342.
Samuelson, M., Kaffeeextract 411.
Sand, Lux'sche Gas-Reinigungsmasse 217.
Sangerhäuser Actien-Maschinenfabrik, Mehrkörper-Vacuum-Verdampfapparate 261.
Sarant, E., siehe *Patte* und *Sarant.*
Sartori, Schafmilch 378.
Savelsberg, C., Kesselspeisewasser 366.
Saytzeff, A., feste Oelsäure 441.
Schäfer, Wurst 394.
Schaefer, J. Söhne, Wendeapparat für Malz 313.
Schaffer, Kuhmilch 378.
Schanz, O., Malz 404.
Schatteles und *Klein*, Schmiermittel 354.
Schauenburg, künstliche Steinmasse 185.
Scheibler, Thomasschlacke 30.
— Melasse-Entzuckerung 269.
Scheibner, J., Spiritusrectificirapparat 339.
Schickert, Bestimmung des Druckwiderstandes 183.
Schild, Structur des Eisens 2. 3.
Schill & Seilacher, Oxydation von Thran 351.
Schiller, Pimarsäure 259.
Schilling, E., Stickstoffgehalt von Kohlen 221.
Schimmel & Co., Hopfenöl 309.
Schindelarsch, Filtrirapparat 260.
Schlagdenhauffen, siehe *Heckel* und *Schlagdenhauffen.*
Schlaugk, M., siehe *Dürkopf* und *Schlaugk.*
Schleiter, W., Ziegelstreichmaschine 169.
Schliemann, Rübenwaschmaschine 252.
Schlink, J., Gichtverschluss 21.
Schmid, siehe *Heinzerling* und *Schmid.*
Schmid, J., siehe *Lunge* und *Schmid.*
Schmidt, Milchkochapparat 382.
Schmidt, E, Hyoscyamin 452.
Schmidt & Haensch, Extractions-Apparat 555.
Schmidt, E. und *Henschke, H.*, Hyoscyamin 452.
Schmidt, R. E., Lacdye 459.
Schmidt, Gebr., Gezahnter Walzdraht 48.
Schmieder, Zinkentsilberung 66.
Schmitt, C., Ortho-Sulfaminbenzoesäure 406. 443.
Schmöle, Weissblech 85.
Schmückert, Indigo-Zinkstaubküpe 513.
Schneider, L., Phosphidverbindungen in Eisen 7.
Schneider, R., Gusseinlauf 40.
— Baryt 145.

Schnitger, K., Oelfarben 458.
Schoch, siehe *Lunge* und *Schoch*.
Schoeller, Flusswässer 357.
Schöllkopf Aniline and Chemical Company, Naphtoldisulfosäure 469.
— Azofarbstoffe aus Naphtoldisulfosäure 488.
Scholvien, Kaliumchlorat 139.
Schoop, siehe *Löbisch* und *Schoop*.
Schott, O., Mattwerden des Glases 151.
Schrabetz, Gasmesser 220.
Schrader & Otto, Trocknen der Biertreber 329.
Schraus, Steinbrecher 19.
Schreib, H., Abwässer 364.
Schröder, M., siehe *Hänisch* und *Schröder*.
Schrodt, M., Eingedickte Milch 384.
Schrodt, M. und *Henzold*, O., Milchaschen 378.
Schudel, S., Formmaschine 35.
Schüchtermann & Kremer, Rühr- und Transportvorrichtung an Soda-Calcinirofen 123.
Schütze, Löslichkeit von Hartblei 78.
Schuhmacher, W., Manganglasuren 161.
Schultz, Stickstoffpflanzen 422.
Schuls, Beizen von Metallgegenständen 76.
Schulze, A., Extractionsapparate 348.
Schulze, E., Cholin 455.
Schumacher-Kopp, E., Peptonpräparate 396.
Schumann, Erhärtung von Portland-Cement im Seewasser 181.
Schumann, C., Dextrin 284.
— Stärke im Papier, Bestimmung 517.
Schwager, Condensiren von Brüdendämpfen 261.
Schwager und *Wagner*, Scheideschlamm 255.
Schwarz, Kaliumchlorat 139.
Schwarz, H., Mosaikglasfabrikation 151.
— japanische Blitzähren 187.
— Untersuchung von Liqueuren 408.
Schwarz, K., Waschapparat 19.
Schweissinger, Ungarweine 303.
— Kindermehl 385.
— flüchtige Fettsäuren der Butter 388.
— Conserven 395.
— Eichelcacao 413.
— Conservirungsmittel 417.
Schwenger's Söhne, Entzuckerung von Melasse mittelst Methylalkohol 266.
Scovell, M. A. & Menke, A. E., Stickstoffkörper in der Kartoffel 403.
Sebelien, J., Eiweisskörper der Kuhmilch 377.
Seelig, E., Benzylacetat und Aethylendiacetat 443.
Seger, Thon aus Cölln bei Meissen 157.
— Porcellanerden 159.
Seidel, Feuerbrücke 249.
Seifert, Schmelzen von Copal 353.
Seilacher, siehe *Schill & Seilacher*.
Sell, Bestimmung des Chroms 89.
Sempotowski, Wertschätzung der Rübensaat 251.
Sentner, Condensed beer 328.
Serrant, E., siehe *Patte* und *Serrant*.
Serrel, E. W., Putzen und Schlagen von Seidencocons 507.
Seucker, P., siehe *Moritz & Seucker*.
Seyffert, Elutionsverfahren 267.
Shaw, siehe *Rosssey*, *Hunt* und *Shaw*.
Sheard, Gas-Reinigungsmassen 222.
Shearer, B., siehe *Giles* und *Shearer*.
Sickenberger, Bierfässer 326.
Siebel, Askosporenbildung d. Hefe 325.
Siebel, A., Metallpappe 527.
Siemens, F., Abdampf- und Calcinirofen 124.
— Regenerativ-Gas-Flachbrenner 227.
Siemens & Halske, elektrolytische Gewinnung von Kupfer 74.
Simon, W, Kaliumbichromat 138.
Simpson, siehe *Parnell* und *Simpson*.
St. Paul de Sinçay, Zinkweiss 456.
Sisson, Ferrocyannatrium der Rohsoda 124.
Sjöberg, R., Sprengstoff aus nitrirter Molke 193.
Skalweit, J., Fettbestimmung in Milch 380.
Slater, Legirungen 75.
Smetzki, Corned Beef 395.
Smith, Sprengkapseln 198.
Smith, A P., Salpetersäurebestimmung 370.
Smith, E. D., Caffeinbestimmung 410.
Smith, R., Dämpfen von Weizenkeimen 402.
— Papierstoffbütte 525.
Société Appert frères, Blasen von Glas 151.
Société anonyme le Ferro-Nickel, Nickelstahl 87.

Société anonyme pour l'Etude et la Création de Soudières. Absorptionsapparat für Ammoniaksoda-Fabrikation 120.
Société Harmel frères, Färbeapparat 514.
Société industrielle et commerciale des métaux, Metallüberzug 76.
Société des Manufactures de Glaces, Glaswannenofen 153.
Société Richard fères, Metallthermometer 545.
Sodal, Bagasse 280.
Soltsien, Kaliumjodat 139.
— Cacao 412.
Solvay, E., Superphosphat und Ammoniaksalze 143. 421.
— Apparat zur Erzeugung äusserster Temperaturen 373.
Sonnenschein, A., Essigsäure 439.
Sorby, Bestandteile des Eisens 2.
Sorge, C., Herdfütterung 32.
Sostmann, Rüben in Mieten 252.
— Reinigung der Abwässer der Zuckerfabriken 269.
South Metropolitan Gas Comp., Verbesserung des Leuchtgases 213.
Soxhlet, F., Kunstbutter 390.
Soyka, feste Körper in Gärungsflüssigkeiten 324.
— Gärung 337.
Spandau, E., Aräometer 551.
Spiecker, Nusswürfelkohlen 237.
Spirek, Condensator für Quecksilberdämpfe 91.
Sprenger, Elektrolyse der Chloralkalien 54. 98.
Sprüngli, D. & Sohn, Saccharin-Cacao 412.
Stackmann, C., Mineralwasser 358.
Stahl, Kupferraffinirung 75.
— Trass 181.
Stammer, Polarisationsinstrumente 272.
Statter, J. G., siehe *Rogerson, Statter* und *Stevenson*.
Stavenhagen, Malzdarre 313.
Stead und *Ridsdale*, Thomasschlacke 30.
Stebbins, J. H., Farbstoffe in der Butter 390.
Steger, Zinkmuffeln 82.
Stein, S., Krystallisation im Eisen 5.
Steinbock, Knotenfänger 520.
Steinle & Hartung, Thermometer 544.
Stercken, Kleinbessemerei 26.
— Blechfabrikation 46.
Sternberg, Steffen'sches Ausscheidungsverfahren 267.
Stevens, Destillation von Petroleum 205.
Stevenson, J. S., siehe *Rogerson, Statter* und *Stevenson*.
Stevenson, T., Piperin 414.
Stewart, schwarze Druckfarben 513.
Stewart, siehe *Heddle, Glew* und *Stewart*.
Stingl, J., siehe *Morawski* und *Stingl*.
Stirn, Klappen-Momentverschluss 531.
Stockes, A. W., Pfeffermischung 415.
Störmer, Eindampfapparate 115.
Stoklasa, J., Ammoniak und Salpetersäure in atmosphärischen Niederschlägen 356.
Stolba, F., Stahlquelle 358.
Stolp, Elektrolyse von Kupferstein 74.
Stoltz, F., Pararosanilin 476.
Stolze, Elektrolytische Metallgewinnung 69.
Stone, Zink, Bestimmung 81.
Stone, C., Verzierung von Thonwaaren 163.
Storch, L. siehe *Gintl* und *Storch*.
Straub, Steinmasse 185.
Streit, G., siehe *Rohrmann* und *Streit*.
Striegler, M., siehe *Lövinsohn* und *Strieyler*.
Strohecker, Cer in Thon 159.
Strohmer, F., Büffelmilch 378.
— Büffelbutter 387.
Stutzer, Neave's Kindermehl 385.
— Kälbernahrung 386.
— Fäcalstoffe 426.
Stutzer, siehe *Isbert* und *Stutzer*.
Suchomel, Scheidesaturation 258.
Sykora, K., Kaffee 411.

T.

Tafel, siehe *Fischer* und *Tafel*.
Tairoff, B., Weinbau im Kaukasus 302.
Tauber, G., Natrium-Ammonsulfit, Natriumsulfit und Natriumhydroxyd 130.
Tellier, Trinkwasser 365.
Terrel des Chênes, Reblaus 292.
Thal, R., Fleisch- und Gemüseconserven 395.
Theegarten, A. und *Naidenovitsch, A.* bulgarische Weine 303.

Theisen & Langen, Gegenstrom-Kühler 336.
— Kühl-Apparat 337.
Thieben, E., Schreibtafeln aus Magnesia-Cement 183.
Thien, Formverfahren 34.
Thompson und *White*, Darstellung von Natrium 54.
— Aluminium 56.
Thomson, Silbergewinnung 69.
— Salufer 430.
— Natriummanganat 431.
Thorn, Wasserreinigung 365.
Thorpe und *Hambly*, Manganbestimmung 16.
v. Thümen, F., Filzkrankheit (Erinosis) der Weinreben 296.
— Wurzelschimmel 298.
Thümmel, K., Gesundheitskräuterhonig 405.
Tigerstedt, Stückofen-Martinprocess 33.
Tissot, Gerbgefäss 433.
Tollens, Zuckerrüben, Wertbestimmung 270.
Tollens B., siehe *Wehmer* und *Tollens*.
Torrey, Hitzeregulator für Muffelprobirofen 61.
Torrey und *Eaton*, Probiren der Edelmetalle 60.
Townsend, Gerbverfahren 432.
Trachsel, E. F., Alkalicarbonate und Erdalkalien 145.
Tralls, L., Ammoniak aus Brennmaterialabfällen 142.
Traube, J., Tropfapparat 551.
Traube, J. und *Bodländer, G.*, Reinigung von Rohspiritus 342.
Tresh, J. C., giftiger Honig 405.
Trillich, H., Schwefelquelle 359.
— Stärkemehl in Wurst 394.
Trobach, K., Extraction des Zuckers mittelst Alkohols 254.
Turner, Silicium im Stahl 6.
— Härtebestimmung 10.
— Si-Bestimmung im Eisen 15.
— Eisengiesserei 39.
Turpin, E., Explosivstoff aus Pikrinsäure 191.

U.

Uhland, Rührbottich für Stärkefabrikation 283.
— Ausstossvorrichtung für Stärkeblöcke 284.
Unger, V. H., Gewürze 413.

V.

Vaillant, J., Zugmesser 546.
Vallin, rotirender Cement-Gasofen 177.
Verly, siehe *Greyson* und *Verly*.
Vessel, Sprengstoffe 200.
Viaudey, siehe *Linget* und *Viaudey*.
Vieth, P., Milchproben 377.
— Milchanalyse 379. 382.
— Butterfett 386.
— Cheddarkäse 393.
Vignon, L., Kohlensäure im Wasser 371.
Vignon, siehe *Barbier* und *Vignon*.
Vilas, J., Rauchverzehrung 247.
Villon, Tannin, Gerbstoffbestimmung 444.
Vincent, C. und *Delachanal*, Gerbsäure 444.
Virtue, W., siehe *Faulkner* und *Virtue*.
van Vloten, W., Beschickungsvorrichtung für Hochöfen 21.
Völckner, Malzdarre 314.
Vogel, Thomasschlacke 420.
— Phosphorsäurebestimmung 428.
Vogel, H. W., Eosinsilberplatten 528.
— photographische Sensibilatoren 448.
Vogelmann, Amalgamator 65.
Voigt, Futtermittel von der Zellstoffbereitung 521.
Vorwerk, Phosphorbestimmung 17.
de Vries, Raffinose 279.
de Vry, Chinaalkaloide 451.

W.

Wackenroder, Schwefelbaryum 144.
Wagner, Düngung 422.
— Düngemittel 430.
Wagner, A., Schäumen der Säfte in der Diffusionsbatterie 253.
Wagner, siehe *Schwager* und *Wagner*.
Wagner, P., siehe *Fischer* und *Wagner*.
Wagner & Co., Knotenfängerplatten 525.
Wahl, N., Lederwalze 438.
Walcher, Kohlensprengapparat 198.
Walder, H. J., Farbstoffe aus Monosulfosäuren von Phenolen 497.
— Anthrachinondisulfosäure 503.
Walrand-Delattre, Converter 28.
Walter, Aluminium durch Elektrolyse 59.

Walton, J. M., schweflige Säure 102.
Wanklyn, siehe *Bolton* und *Wanklyn* 215.
Ward, siehe *Denison* und *Ward*.
Warnecke, H., Wrightin 454.
Warnecke, Keidel und *Gramsch*, Conservirung von Kartoffeln 403.
Warren, Würfelnickel 86.
— Nickelspeisen 87.
— Platin 92.
— Butterprüfung 387.
— Oelprüfung 400.
Warter, A. und *Kögel, H. C.*, Gerben mit Thonerdelösung 433.
Wassel, E. D., Schweissstahl 25.
Watts, J. J., neues Natriumcarbonat 119.
Weber, siehe *Matthes* und *Weber*.
Webster, Legirungen 75.
Wedding, H., Roheisen 7.
— Ammoniak in Roheisen 7.
Weeren, F., Sicherheitsstopfstange 22.
Wehmer, C. und *Tollens, B.*, Lävulinsäure 441.
Weidner, P., Flitterbrocat 458.
Weigelt, siehe *Reitlechner* und *Weigelt*.
Weil, F., Zink, Bestimmung 81.
Weingärtner, Untersuchung organischer Farbstoffe 506.
Weinig, pneumatischer Keimapparat 311.
Weisberg, Saturation 258.
— Niederschläge aus einem Dreikörper-Verdampfapparat 260.
— Polarisation 276.
Weiss, F., Mehrkörper-Vacuum-Verdampfapparate 261.
Weissmann. Manganbestimmung 16.
Weller, siehe *Kerner* und *Weller*.
Wellner & Jelinck, Vacuumapparat 261.
Wels, Würzepfanne 319.
— Filterschichten 537.
Wende, H., Trimethylanthragallol 505.
Wendenburg, Holzfutternehl 403.
Wendler, A., Bestimmung der Zugkraft und Dehnung 555.
Wester-Suiker-Raffinadery, Centrifugen 265.
Weyl, T., Dinitrokresol 390. 416.
White, siehe *Thompson* und *White*.
Wiborgh, volumetrische Bestimmung des Kohlenstoffs 14.
— Generatorofen 19.
Wichelhaus, H., Diamidodiphenylketon 494.
Wichelhaus, H. und *Krohn, C.*, Amidoazonaphtalindisulfosäure 495.
Wictorin, Schleifmasse 186.
Wiesebrock, Trockencylinder 312.
Wiley, Zuckerrohr 280.
Will, Traubenzucker 287.
Will, H., Kahmhautbildung bei Unterhefe 325.
Will, W., Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin 452.
Will, W. und *Albrecht, K.*, Phenolcarbonsäuren 444.
Will, W., siehe *Freund* und *Will*.
Williams, Stampfwerke für Erze 63.
— Amalgamirapparat 64.
— carburirtes Wasserstoffgas 223.
Willm, E., Schwefelthermen 359.
Wilson, E., siehe *Hunt & Wilson*.
Wimmer, Silbervorkommen 62.
Windhausen, F., Kälteerzeugung 375.
Windisch, Wasser, Einfluss auf Malzwürzen 322.
— Milchsäure 441.
Winkler, Germanium 85.
Winkler, J., Formung der Cementmasse 178.
Winter, Zuckerrohr 280.
— Lävulose 281.
Winton, A., Stärkebestimmung 289.
Witschel, Malzdarre 313.
Witt, O. N., Naphtalinrot 502.
Wolf, S., verspinnbare Cellulosefasern aus Holz 509.
Wolff, Strafsenabraum 426.
— Natriumsulfid 516.
Wolffhügel, Bleivergiftungen 77.
— Bleiröhren 361.
Wolfrum, Verarbeitung der Gasreinigungsmasse und des Gaswassers 219.
Wollheim, L., Elektrolyse 556.
Wollmar, Desinfectionsmittel 430.
Wollny, R., Butteruntersuchung 388.
Wolpert, A., Kohlensäuregehalt der Luft, Bestimmung 553.
Worms & Balé, Gerben mittelst Elektricität 434.
Wright, Destillationstemperatur bei Entgasung der Kohlen 211.
Wright, A., Papierstoff aus Stalldünger 516.
Wülfing, A., Toluidine 462.
Wulff, Krystallisation des Zuckers 278.
— Krystallisationsgefäfse 539.
Wulff, A., Walzwerk 47.

Wurster, Bestimmung des Holzschliffs im Papier 516.
Wyrouboff, *G.*, Traubensäure- und Weinsäuresalze 442.

Y.

Yaryan, *H. T.*, Vacuum-Destillir- und Verdampfapparat 338.
Yonck, siehe *Cornet* und *Yonck*.
Young siehe *Maxwell* und *Young*.
Young, *W. C.*, Thonerde im Weizenmehl 401.
Younger, Austrittsgase der Bleikammern 103.

Z.

Zabudsky, Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen 14.
Zalinski, Luftgeschütze 199.
Zaloziecki, Ceresin 230.
— Bestimmung des Paraffins 231.
Zander, Santalin 458.
Zebrowski, *T.*, Waschen der Wolle 509.
Zeisel, *S.*, Colchicin 453.
Zigeler, *G. A.*, Marzipan 403.
Ziegler, Hydrazinfarbstoffe 505.
Ziemann, *A.*, Kühlapparat 321.
— Beutelfilter 323.
Zimmermann, *J.*, siehe *Dennstedt* und *Zimmermann*.
Zipperer, Chocolade 412.
Zscheve und *Eichhorn*, Thermometer 543.
Zuntz, *A.*, sel. Wwe., Kaffee-Extract 411.
Zweifler, *F.*, Heuwurm 297.

SACHREGISTER.

A.

Abdampf- und Calcinirofen 124.
Abfall-Lauge der Kupferextraction 73.
Abfallstoffe 425.
Abläuterbottich 320.
Abschneideapparate für Ziegel 169.
Absengen von Geweben 513.
Absorptionsapparat 538.
— für Ammoniaksoda-Fabrikation 120.
Absorptionsflasche 551.
Abwässer 363. 370.
— der Zuckerfabriken 269.
Acetometer 439.
Acrose 278.
Aether-Sauerstoff-Kalklicht 232.
Aethylendiacetat 443.
Aethylindol 447.
Aetzalkali 130.
Aetznatron 129.
Aetzstrontian 146. 185.
Aetzverfahren, photographisches 532.
Agolit 524.
Alaun, Statistik 150.
Albumin-Maltose 404.
Aldehyde in Alkoholen 304.
Alkalialuminat 148.
Alkalische Erden 129. 144.
Alkannawurzel 459.
Alkoholpolarisation der Rüben 274.
Alkylcinchoninsäuren 449.
Aludel-Destillirofen 91.
Aluminium 9. 56.
— Statistik 88.
Aluminiumdoppelcyanide 57.
Aluminiumeisen 9.
Aluminiumrhodanat 514.
Amalgamation 63.
Amalgamirapparat 64.
Ameisensäure 371. 439.
Amidoazonaphtalindisulfosäure 495.
Amidobenzophenone, dialkylirte 473.
Ammoniak 97. 120. 141.
— aus Brennmaterialabfällen 142.
— aus Dünger 143.
— aus Melasse-Rückständen 142.
— in Roheisen 7.
— im Wasser 370.
— Statistik 144.
— und Salpetersäure in atmosphärischen Niederschlägen 356.
— zur Reinigung des Leuchtgases 215.
Ammoniakseife 352.
Ammoniaksoda 120.
Ammoniumphosphat 143.
Ammoniumsulfat 142.
Amylacetat-Lampe 233.
Amylchlorid 189.
Anagyrin 454.
Anilinfarbstoffe 504.
Anis 417.
Anthrachinon 475.
Anthrachinondisulfosäure 503.
Antimon 89.
— im Kupfer 71.
Antipyrin 445. 446.
Apfelweinessig 408.
Apocinchen 451.
Aräometer 551.
Arrastra 63.
Arsen 90.
Arsenbestimmung 101.
Arsenhaltige Erze 82.
— Wässer 359.
Asbest 186.
Aschenbestimmung von Zucker 276.
Asparaginsäure 442.
Asphalt, Statistik 251.
Atropin 453.
Auer-Licht 232.
Auramin 479.

Ausflussregulator für Maische 336.
Ausscheidungsverfahren 267.
Austrittsgase der Bleikammern 103.
Azalinplatten 528.
Azobenzolnaphtol 497.
Azofarbstoffe 484.
Azophenin 503.
Azoxyanilin 498.
Azoxybenzol 463.

B.

Backpulver 402.
Bacterien 360. 362. 365. 368. 369.
Bagasse 280.
Baldriansäure 440.
Bariumhydroxyd 145.
Bariummanganat 139.
Bariumthiosulfat 146.
Barometer 542.
Baryt 145.
Baryt-Melasse-Entzuckerung 269.
Basischer Process 28.
Bastardirung von Reben 291.
Batho-Ofen 31.
Baumwolle 513.
Baumwollensamenöl 349. 400. 440.
Beizbrüchigkeit des Eisens 10.
Bellit 195.
Benzhydroltricarbonsäure 445.
Benzidindisulfosäure 491.
Benzidinfarbstoffe 489.
Benzoësäure 384.
Benzoflavine 477.
Benzylacetat 443.
Benzyliden-m-Toluylendiamin 477.
Bittersalz 435.
Bernstein 353.
Beschickung von Schachtöfen 178.
Beschickungsvorrichtung für Hochöfen 21.
Bessemerprocess 27.
Beutelfilter 259.
Bier 308.
— Statistik 330.
— Untersuchung 327.
Bierfässer 326.
Bierkühlapperat 321.
Biertreber 329.
Bierwürze 322.
Bisvigium 396.
Bitterwasser 358.
Blasen von Glas 151.
Blauholzextract 459. 460.
Blechfabrikation 46.
Blei 77.
Blei, mangansaures 427.
— Statistik 80.
Bleichen der Oele 349.
— mittelst Ozon 510.
Bleichsucht der Reben 299.
Bleichverfahren, elektrolytisches 94.
— Hermite'sches 511.
Bleikammerprocess 104.
Bleiröhren 78. 361.
Bleivergiftungen 77.
Bleiweiss 455.
Blitzähren, japanische 187.
Borsäure 384.
— als Conservirungsmittel 396.
Branntweine, Statistik 418.
Braunkohlen, Statistik 250.
Braunkohlenpresssteine 236.
Braunkohlen-Trockenvorrichtungen 235.
Brauwasser 308.
Brenzcatechin 279.
Brillantgelb 489.
Briquettes 237.
Bromkalium 135.
Brotteiggärung 402.
Bücherschau 559.
Büffelbutter 387.
Büffelmilch 378.
Büretten 550.
Butter 386.
Butter, Statistik 418.
Butterconservirung 391.
Butterfarben 390.

C.

Cacao 412.
— Statistik 418.
Cacaobutter 400. 412.
Cadmiumsulfid 457.
Caffeinbestimmung 410.
Calciummonosulfit 520.
Calciumphosphat 30.
Camera 530.
Carbazolblau 480.
Carburirtes Gas 223.
Caseinbestimmung 382.
Casseler Ziegelöfen 170.
Celluloid 189.
Cellulose 509. 516.
Cellulose-Kocher 519.
Cement 174.
— mit Chlorcalcium 180.
— Statistik 185.
Cement-Gasofen, rotirender 177.
Cementkörper, poröse 184.

Cementmasse-Trockenofen 177.
Cementofen 175.
Cementringofen 176.
Cementrollkörper zum Brennen 175.
Centrifugal-Pulverisateur 180.
Centrifugen 265. 539.
Centrifugentuch 284.
Ceresin 230.
Cerfarben 159.
Changeant-Plüsch 513.
Chilisalpeter 423.
Chinaalkaloide 450.
Chinin 451.
Chinolinbasen 447.
Chinolinparasulfosäure 448.
Chinolinrot 501.
Chlor 94.
Chlorbarium 435.
Chlorkalium, Statistik 140.
Chlorkalk 94. 98.
Chlorknallgasphotometer 555.
Chlormagnesium 147.
— Statistik 140.
Chocolade 412.
Cholesterin 278.
Cholin 455.
Chrom 89.
Chromeisen 8.
Chromerz 32.
Cinchonin 451.
Citronensäure 442.
Civil-Sprengtechnik 195.
Cocain 453.
Codein 450.
Cognac 342. 407.
Cohäsionskraft, Messung ders. 552.
Coks 239.
— Statistik 250.
Coksöfen 239.
Coksofenteere 461.
Colchicin 453.
Collidin 446.
Collodium 528.
Colophonium 185.
Compound-Reversirmaschine 46.
Condensator für Quecksilberdämpfe 91.
Condensed beer 328.
Conditorwaaren 406.
Conservebüchsen 418.
Converter 28.
Copal 353.
Copirapparat, photograph. 530.
Corned Beef 395.
Creolin 431.
Cupolofenbetrieb 39.
Cuprosulfocyanat 76.
Cyantitanstickstoff 25.
Cyanverbindungen des Leuchtgases 143.
— aus Leuchtgas 216.
Cylindermühle 534.

D.

Dämpfen von Kortoffeln 335.
— von Thonwaaren 163.
Dampfbraupfanne 318.
Dampfmilcherhitzer 383.
Deltapurpurin 492.
Desinfectionsmittel 430.
Destillationscolonne 340.
Destillationstemperatur bei Entgasung der Kohlen 211.
Dextran 278.
Dextrin 284.
Dialysir-Batterie.
Diamidoäthoxyldiphenylsulfosäure 472.
Diamidoazobenzol 491.
Diamidodibenzolazodiphenyl 485.
Diamidodiphenoläther und Phenole oder Amine 493.
Diamidodiphenylbasen 471.
Diamidodiphenylketon 494.
Diamidofluoren 490.
Diamidophenylacridine 477.
Diamidostilben 490. 494.
Diamidostilbendisulfosäure 497.
Diaminrot 492.
Diastase 336. 440.
Diazoamidoverbindungen und Phenole 496.
Diazobenzolsulfosäure und α-Naphtylamin 485.
Diffusionsbatterie 253.
Dimethylamidobenzophenon 473.
Dimethylamidothiobenzoesäure 474.
α-γ-Dimethylchinolin 447.
Dimethylparaphenylendiamin 516.
Dinitrodibenzyl 471. 498.
Dioxyanthracumarin 506.
Dioxynaphtalin 469.
Dioxynaphtalinmonosulfosäure 470.
Dioxynaphtalinsulfosäure 492.
Diphenylnaphtylendiamin 472. 500.
Diphenylpyrazolon 446.
Doppelsectorenbrecher 19.
Draht 48.
— Festigkeit 11.
Druckmesser 546.
Druckplatten aus Celluloid 190.

Druckwiderstand-Bestimmung 183.
Düngemittel 419.
Dynamite 193.
Dynamitprüfer 200.

E.

Ecaille 161.
Ecgonin 453.
Edelfäule der Trauben 302.
Eichelcacao 413.
Eindampfapparate 115.
Einweichen von Fellen 434.
Eisen, Analyse 13.
— Bestandteile 3.
— Bruchflächen 2.
— Classification 11.
— elektrolytische Abscheidung 9.
— elektrischer Leitungswiderstand 12.
— Geschichtliches 1.
— Mikrostructur 1.
— Statistik 49.
Eisenblech 48.
Eisengehalt der Milch 377.
Eisengerippe mit Cementumhüllung 183.
Eisengiesserei 39.
Eisenklinker 165.
Eisenreinigungsmasse für Leuchtgas 219.
Eisenvitriol 425. 433.
Eismaschinen 372.
Eiweiss 399.
Eiweisskörper der Kuhmilch 377.
Elektrolyse 74. 556.
Elektrolytische Metallgewinnung 69.
Elutionsverfahren 267.
Emetin 454.
Emilit 195.
Emulsionen von Fetten 354.
Enthaaren von Häuten 435.
Entsilberung von Kupfer 74.
Entwickler, photograph. 529.
Entzuckerung von Melasse mittelst Methylalkohol 266.
Erbswurst 396.
Erdöle 204.
Erdöl, Statistik 251.
Erdwachs 230.
Erze, Statistik 92.
Espartogras 516.
Essig 408.
Essigsäure 439.
Etagenofen 174.
Eugenol 445.
Explosivstoffe 186.
— Statistik 204.
Extractionsapparate 348. 555.

F.

Färbemaschinen 514.
Farbebier 324.
Farbmalz 316.
Farbstoffe, Statistik 506.
Fasereisen 27.
Fassausbrenner 326.
Feigen-Kaffee 412.
Fermente 335.
Ferrisulfat 73.
Ferrocyanatrium der Rohsoda 124.
Ferrosilicium 6.
Festigkeit von Portland-Cement 182.
Festigkeitsprüfer für Papier 516.
Fette 348. 399.
Fettbestimmung in Milch 380.
Fettsäuren 351.
— der Butter 388.
Feuchtigkeitsmesser 542.
Feuerungsanlagen 247.
Feuervergoldung 70.
Filter 365. 535.
— für Oel 354.
Filterpressen 259. 536.
Filtrirapparat 338.
Filzkrankheit (Erinosis) der Weinreben 296.
Firniss 353.
Fische 393.
Flachsröste 508.
Flammofen 249.
Fleischconservirung mittelst Zucker 279.
Fleisch- und Gemüse-Conserven 395.
Fleischextract 397.
Flitterbrocat 458.
Flugstaub 83.
Fluorantimondoppelsalze 514.
Fluormagnesium 147.
Flusseisen, Festigkeit 12.
Flussverunreinigung 362.
Flusswässer 357.
Formen 34.
Formmaschine 34.
Frauenmilch 376.
Fruchtsäfte 406.
Füll- und Messapparat 264.
Füllmasse, Auswaschen ders. im Apparat 264.
Fuselöl 342. 407.
Futtermittel 403.

G.

Gärbottich-Bierkühler 323.
Gärung 323. 337.
Galazyma 384.
Galvanische Elemente 546.
Gas, Abscheidung flüssiger oder fester Körper 214.
Gasbehälter 220.
Gasbrenner 228.
Gasbürette 553.
Gasdruckregulator 229.
Gaserzeugungsapparate 549.
Gashahn 229.
Gaskühler 215.
Gasmesser 220.
Gasreiniger 217.
Gas-Reinigungsmassen 222.
Gasretorten-Lademulde 211.
Gasteer 213.
Gasvorlagen 212.
Gaswascher 219.
Gebläsemaschinen 25
Gegenstrom-Kühler 336.
Gelatine-Dynamit 200.
Gelbholzextract 460.
Gelbsucht der Reben 298.
Gerben mittelst Elektricität 434.
Gerberei 432.
Gerbstoffbestimmung 444.
Gerbstoffextracte 432.
Germanium 85.
Gerstenwaschmaschine 311.
Geschützstahl 32.
Gespinnstfasern 507.
Gestell des Hochofens 22.
Getreide 401.
Gewürze 413.
— Statistik 418.
Gichtaufzug 21.
Gichtverschluss 21.
Giesspfanne 30.
Giessverfahren 34.
Glättmaschine für Leder 437.
Glanzgold 162.
Glas 151.
— irisirendes 156.
— Statistik 156.
— Verbinden mit Metall 155.
— Verzieren 155.
Glasbläserpfeife 152.
Glaswannenofen 153.
Glasuren 160.
Glasurrisse 162.
Glaubersalz, Statistik 133.
Glaubersalz-Seen 357.
Glühkörper 232.
Glycerin 352.
Gold 60.
— Statistik 71.
Goldextraction 68.
Gold- und Silberpapier 527.
Gold- und Silberscheidung 70.
Gold- und Silberwaaren 70.
Graphit, Statistik 251.
Grubengas 554.
Gründüngungspflanzen 422.
Guano, Statistik 432.
Guarana 410.
Gusseinlauf 40.
Gypsen der Weine 301.

H.

Hadernschneider 521.
Härtebestimmung 10.
Halbwassergas 227.
Hallerde 426.
Hargreaves-Sulfat-Process 117.
Harnsäure 442.
Hartblei 78.
Harze 352.
Harze, Statistik 355.
Harze in Seifen 441.
Hedylglin 259.
Hefe 324. 345.
Hefe-Anstell-Apparat 324.
Heidelbeerensaft 299.
Heizgase 243.
Heizstoffe 235.
Herdfrischerei 25.
Hochdruckverfahren, photomechanisches 532.
Hochofenbetrieb 19.
Hochofenschlacke-Cement 180.
Hohlgussstücke 37.
Holländer 521.
Holz, Behandlung mit Ozon 510.
Holzfuttermehl 403.
Holzschleifmaschine 517.
Holzschliff 516.
Holzwolle 423.
Holzzerkleinerungsmaschine 520.
Honig 404.
Hopfen 309.
Hopfenbüchsen 307.
Hopfenharze 310.
Hopfenöl 309.
Hopfensäuren 440.
Hydrastin 453.
Hydrazinderivate der Laevulinsäure 445.

Hydrazinfarbstoffe 505.
Hydrazobenzol und Nitrosophenol 496.
Hydrazoïne 495.
Hydrodiamidodimethylphenylacridin 478.
Hydronaphtol 418. 432.
Hydroxylamin 113. 529.
Hyoscyamin 452.

I.

Indigo 459. 460.
Indigo-Zinkstaubküpe 513.
Indophenol 504.
Induline, 502.
Ingluvin 398.
Invertzucker 281.
— Reductionsanalyse 277.
Iridium 92.
Isatin und Hydrazinsulfosäuren 504.
Isoglucosamin 279.
Isolinusinsäure 440.
Isophtalsäure 445.

J.

Jodol 431.
Jodstärke 286.
Jute 512.

K.

Kälbernahrung 386.
Kälteerzeugungsmaschinen 372.
Kältemischungen 371.
Käse 391.
Kaffee 410.
Kaffee, Statistik 418.
Kaffeeextract 410.
Kaffeesurrogate 411.
Kahmhautbildung 325.
Kainit 422. 425.
Kalibestimmung 429.
Kalidünger 425.
Kalisalze, Statistik 140.
Kalium 54.
— sulfophosphorsaures 139.
Kaliumbichromat 138.
Kaliumcarbonat 137.
Kaliumchlorat 139.
Kaliumjodat 139.
Kaliumtartrat 442.
Kaliumverbindungen 135.
Kalkbestimmung 429.
Kalkmehl-Scheidung 256.
Kalkphosphate 146.
Kaoline 159.
Kartoffeln 334. 403.
Kartoffel-Fruchtwasser 346.
Kartoffeltreber 344.
Kaustificirung concentrirter Alkalicarbonatlaugen 131.
Kefir 385.
Keimapparate 311.
Kellerwesen 326.
Kelterpressen 299.
Kerzen 352.
Kesselspeisewasser 366.
Ketten ohne Naht 38.
Kiesabbrände 19.
Kieselguhr 191.
Kiesröstung 101.
Kindernahrung 385.
Kleinbessemerei 28.
Knallquecksilber 202.
Knallquecksilber-Zündschnur 196.
Kniehebelpresse 537.
Knochenmehl 425.
Knotenfänger 524.
Kobalt 87.
Kochsalz 114.
— Statistik 132.
Kohledestillation mit Kalk 214.
Kohle-Schiefer 244.
Kohlensäure 111. 327.
Kohlensäure im Wasser 371.
— Mischen von Flüssigkeiten 366.
Kohlensäure-Apparat 112.
Kohlensäuregehalt der Luft, Bestimmung 554.
Kohlensprengapparat 198.
Kohlenstoff im Eisen 4.
— Bestimmung 13.
— colorimetrische Bestimmung 14.
— volumetrische Bestimmung 14.
Kohlenstoffgehalt des Eisens 6.
Kohlenteer 246.
Kolanüsse 413.
Krapp 459.
Krystallisation des Zuckers 278.
Krystallisationsgefässe 539.
Krystallisationsgefäss für Kandiszucker 265.
Kügelchenbildung im Roheisen 8.
Kühl-Apparat 337.
Kühlen des Glases. 152.
Kühlvorrichtung zur Abscheidung von Bicarbonat 121.
Künstliche Steine 185.
Kugelmühle 179. 533.
Kunstbutter 386. 390.
Kunsthonig 405.
Kupfer 71.

Kupfer, Statistik 76.
— im Most 301.
— im Wein 304.
Kupferchlorid 96.
Kupferraffinirung 74.
Kupferstein 69. 74.

L.

Lab 392.
Laccainsäure 459.
Lacdye 459.
Lactina Bowick 385.
Läuterbottich 319.
Lävulinsäure 441.
Lävulose 281.
Laktokrit 380.
Lanesin 350.
Leberthran 401.
Leder 435.
— Statistik 439.
Lederanstrich 436.
Lederschärfmaschine 438.
Lederschwärze 436.
Legirungen 75.
Leguminose 397.
Leichtmetalle, elektrolytische Gewinnung 55.
Leinöl 352. 353.
Leinölsäure 440.
Lenfantine 385.
Leuchtgas 211.
Leuchtgas-Reinigung 214.
Leuchtstoffe 204.
Lichtmessung 554.
Liqueure 343. 408.
Luft- und Gasfilter 537.
Luftgeschütze 199.
Luftzuführung bei Darren 314.
Luppen-Walzwerk 46.
Lutidin 447.

M.

Macis 416.
Magnesiakohle 147. 427.
Magnesia-Portland-Cement 181.
Magnesiasalze Statistik 140.
Magnesiascheidung 257.
Magnesium 55.
Magnesiumchlorid 95. 96. 146.
Magnesiumlampe 233. 531.
Maischen 318. 335.
Maischreinigungsmaschine 337.
Maltose 322.
Mälzerei 310.
Malz-Abfälle 329.
Malzdarren 311.
Malz-Entkeimungsmaschine 316.
Malzwender 315.
Mangan 88.
Mangan, Bestimmung 15.
Manganchromat 457.
Manganglasuren 161.
Mangansulfat 88.
Mansfelder Kupferhüttenprocess 72.
Manometer 542.
Marantastärke 403.
Martinprocess 31.
Marzipan 403.
Mattwerden des Glases 151.
Meerwasser 356.
Mehl 401.
Melasse 266.
Melasse-Spiritus 335.
Metaamidophenyllutidindicarbonsäureester 447.
Metallpappe 527.
Metallröhren 36.
Metall-Ueberzüge 76.
Metallurgische Auslaugerei 72.
Methylmorphin 450.
Mikroorganismen in Milch 377.
Milch 376.
— Conserviren 383.
Milchpräparate 382.
Milchpulver 384.
Milchsäure 392. 441.
Milchwaage 379.
Militär-Sprengtechnik 199.
Mineralkautschukbitumen 205.
Mineralwässer 357.
— künstliche 366.
Mischapparat für Cement-Rohmehl 179.
— für Porcellanmasse 158.
Mitisguss 9.
Momentverschlüsse 531.
Monomethylorange 499.
Mosaikglasfabrikation 151.
Most 299.
Müller-Nahnsen'sches Abwasserreinigungsverfahren 364.
Muffelprobirofen 61.
Muster auf Gussstücken 37.

N.

Nachpresse 164.
Nahrungsmittel 376.
— Conservirung 417.
Naphta 206.
Naphtagas 226.
Naphtalinrot 502.

Naphtalintetrasulfosäure 470.
Naphtazarin-Sulfitverbindungen 501.
Naphtol 432.
Naphtolblau 504.
Naphtoldisulfosäure 469. 488.
Naphtolmonosulfosäure F, 468.
Naphtoltrisulfosäure 470.
α-Naphtylamindisulfosäuren 464.
β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure 492.
Naphtylaminsulfosäure F, 466.
α-Naphtylaminsulfosäure 464.
β-Naphtylaminsulfosäuren 465.
Naphtylaminsulfosäuren, alkylirte 467. 493.
Naphtylendiamin 500.
α-Naphtylendiamin, Tetrazoverbindung 486.
Narcein 450.
Natrium 54.
Natrium-Ammonsulfit 131.
Natriumbicarbonat 118.
Natriumcarbonat, neues 119.
Natriumchlorid 114.
Natriumkaliumcarbonat, neues 138.
Natriumsulfat 116.
Natriumsulfibenzoat 431. 443.
Natriumsulfit 131.
Natronhydrat, neues 130.
Negativpapier 529.
Nickel 86.
— Statistik 88.
Nickeloxydul 97.
Nickelstahl 87.
Nicotin 449.
Nitrite der Alkalien 138.
Nitrocellulose 187.
Nitroglycerin 191.
Nitrophenole 484.
Nitrosodimethylanilin 500.
Nitrosomonomethylanilin 501.
Nitrosophenole 483.
Nitrosylschwefelsäure 104.
Normalkegel, pyrometrische 164.
Nusswürfelkohlen 237.

O.

Objectiv-Verschlüsse 531.
Ochsenwein 398.
Oele, fette 348. 399.
Oele und Fette, Statistik 356.
Oelfarben 458.
Oelpresse 348.
Oelsäuren 440.
Opiumbasen 450
Orthochromatische Photographie 528.
Orthonitrophenol 463.
Ortho-Sulfaminbenzoesäure 406. 445.
Osmose 267.
Oxalsäure 142. 442.
p-Oxybenzylidenlepidin 449.
Oxychinolincarbonsäuren 445. 448.
α-Oxynaphtoësäure 445.
Oxynaphtol 472.
Ozonhaltige Luft 108.

P.

Papaverin 450.
Papier 516.
— Statistik 528.
Papiermaschine 525.
Papierstoffbütte 525.
Papiertrockenapparat 526.
Papierzeug-Kocher 520.
Pappen mit Zinkplatten 527.
Paraamidodiphenylsulfosäure 471.
Paradiamidodiphenylamin und Naphtylamin bezw. Naphtol 486.
Paradiamine, dialkylirte 500.
Paraffin 231.
Paranitrotoluolsulfosäure 497.
Pararosanilin 476.
Parkesiren 66.
Parvolin 455.
Passicol 351.
Pasteurisiren 300. 326.
Pectin 278.
Pendellederwalzen 437.
Pentangaseinheit 233.
Pepsin 398.
Pepton 396.
Peronospora 298.
Petroleum 204. 207. 246.
— Statistik 250.
Petroleumkohlenwasserstoffe, Reinigung 205.
Petroleum, Leuchtkraft 209.
Pfeffer 414.
Pflanzenbutter 400.
Phenanthrenchinon 491.
Phenolcarbonsäuren 444.
Phenole, Monosulfosäuren 497.
Phenosafranin 500.
Phenylglucosazon 278.
α-Phenyl-γ-oxychinolin 448.
Phosphatdünger 419.
Phosphatiren der Weine 301.
Phosphor, Bestimmung 17.
Phosphor in Eisen und Stahl 7.
Phosphorsäure 113.
— in Kuhmilch 377.

Phosphorsäurebestimmung 427.
Photographie 528.
Photometrie 233.
Phtaleïnfarbstoffe 481.
Phylloxera 292.
Picolin 447.
Pikrinsäure 190.
Pilocarpin 454.
Pimarsäure 259.
Piment 415.
Piperidin 449.
Piperin 414.
Pipetten 551.
Plastische Masse 185.
Platin 92.
Polarisationsinstrumente 271.
Polplatten für Batterien 546.
Porcellan 159.
Portland-Cement, Erhärtung im Seewasser 181.
Pressglas 151. 154.
Presshefenfabrikation 345.
Probenehmer für Erze 61.
Pterocarpin 458.
Ptomaine 454.
Puddelprocess 25.
Pulver, Comprimiren desselben 199.
Purgirnussöl 348.
Putzbaumwolle, Reinigung 354.
α-Pyridyl-α-milchsaures Kalium 447.
Pyrite, Arsenbestimmung 101.
Pyrofuscin 433.
Pyrosulfate 106.
Pyroxylin-Firniss 189.
Pyrrol 446.
Pyrrolidin 446.

Q.

Quecksilber 86. 90.
Quecksilber-Luftpumpe 540.
Quirlwäsche 253.

R.

Raffinose 279.
Rauchbeseitigung der Schiesspulvergase 186.
Rauchverzehrung 247.
Ravisonöl 348.
Realgar 90.
Rebe 289.
Reben-Erziehung 290.
Reblaus 292.
Rectification des Spiritus 339.
Reduction von Metalloxyden 556.
Regenerativ-Coksöfen 240.
Regenerativ-Gas-Flachbrenner 227.
Reibungszündung 197.
Reinigungsapparat für plastische Massen 158.
Reinigungsmasse 217.
Resorcinblau 483.
Reten 474.
Retortenverschlüsse 212.
Rhexit 200.
Rhodamine 481.
Roburit 193.
Röhren ohne Naht 45.
Röhrenformmaschine 35.
Röstung zinkhaltiger Kiesabbrände 73.
Rohanthracen, Reinigung 475.
Roheisen 18.
Rohpetrole, Deutsche 209.
Rohsoda 120.
Rohspiritus, Entfuselung 341.
Roshydrazin 505.
Rosindol 479.
Rotweinfarbstoff 305.
Ruberythrinsäure 459.
Rübensaat 251.
Rübensaftgewinnung 253.
Rübensaftreinigung 255.
Rübenschnitzel-Trockenmaschine 255.
Rübenwaschmaschine 252.
Rührer an Braunkohletrockenapparaten 236.
Rühr- und Transportvorrichtung an Soda-Calciniröfen 123.
Russ 457.

S.

Saccharin 443.
Saccharin-Cacao 412.
Säurebeständige Behälter 186.
Safran 416. 459.
Safranine 502.
Saftpresse 300.
Saigerungserscheinungen im Roheisen 7.
Sake 406.
Salicylsäure 443.
Salicylsäure im Wein 305.
Salmiak 97.
Salol 431.
Salole 443.
Salpeter 188.
Salpetersäure 112.
— im Wasser 370.
Salpetrige Säure 103.
Salufer 430.
Salzgewinnung 134.

Salzsäure 95.
Salzsteuer 134.
Salz-Trockenofen 115.
Salzverbrauch 133.
Sammt 515.
Sandelholz 458.
Sandstralgebläse 154.
Santalin 458.
Sapocarbol 431.
Saturationsverfahren 256.
Sauerwurm 297.
Schädlinge der Rebe 296.
Schaf-Milch 378.
Scharffeueremail 161.
Schaumgärung 337.
— von Syrupen 262.
Schaumwein 301.
Scheideschlamm 255.
— Bestimmung des Zuckers darin 275.
Schiefer 244.
Schiesspulver 186.
Schleifmasse 186.
Schlempenmauke 344.
Schlempe-Trockenapparat 344.
Schmelzofen mit Dampfstral 39.
Schmiedevorrichtungen 42.
Schmiermittel 354.
Schrägwalzverfahren 44.
Schreibtafeln aus Magnesia-Cement 183.
Schwarzfärben von Baumwolle 513.
Schwefel 99. 125.
— Bestimmung 18.
— Statistik 106.
— aus Sodarückständen 128.
— in Steinkohle 221.
Schwefelaluminium 57.
Schwefelbaryum 144.
Schwefelkies, Statistik 106.
Schwefelnatrium 117.
Schwefelsäure 180.
— Statistik 107.
Schwefelsäure-Anhydrid 105.
Schwefelwässer 359.
Schwefelwasserstoffgas 100.
Schwefelzink 456.
Schweflige Säure 102. 276.
— in der Zucker-Industrie 256.
Schweisseisen, Structur 3.
Schweissen von Eisen und Stahl 42.
Schweissstahl 25.
Scrubberberieselung 216.
Seidencocons 507.
Seife 352.
Selterwasser 368.
Senf 417.
Sesamöl 400.
Sicherheitsstopfstange 22.
Silber 62.
— Statistik 71.
Silbererz-Auslaugerei 67.
Silesit 194.
Silicium, Bestimmung 15.
— im Stahl 6.
Skyr 385.
Soda 118.
Soda-Patronen 196.
Sodarückstände 125.
Sodawasser 368.
Sojabohne 400.
Solanumbasen 452.
Soolquellen 357.
Sorghum-Zucker 280.
Sortirapparat 522.
Spargel 418.
Spartein 449.
Spirituosen 406.
Spiritus 334.
— Untersuchung 342.
— Statistik 346.
Sprenggase 202.
Sprengstoff aus nitrirter Molke 193.
Sprengstoffe, neue 192.
— rauchlose 188.
Sprengtechnik 195.
Stabrundeisen 44.
Stärke im Papier 517.
Stärkebestimmung 289.
Stärkefabrikation 283.
Stärke-Trockenapparat 289.
Stärkezucker 286.
— Statistik 288.
Stahl, Dichte und Härte 5.
Stahlblöcke, blasenfreie 32.
Stahlguss 38.
Stampfbeton 184.
Stampfwerke für Erze 63.
Stassfurter Kaliindustrie 135. 136.
Steinkohle, Stickstoffgehalt 221.
Steinkohlen, Statistik 250.
Steinkohlengas 211.
Steinkohlenteer 213.
Steinsalz, Statistik 132.
Stickstoffbestimmung 429.
Stickstoffdünger 421.
Stilbendisulfosäurefarbstoffe, alkylirte 497.
Stoffmühle 532.
Strassenabraum 426.
Strassenbaumaterial 186.

Streckofen 153.
Streichholz-Trockner 202.
Streutorf 290.
Strontiumhydroxyd 145.
Strychnin 451.
Stückofen-Martinprocess 33.
Sturm-Zündhölzchen 203.
Styrogallol 444. 483. 506.
Suinter 350.
Sulfanilsäure, α-Naphtylamin und Metaphenylendiamin 498.
Sulfatofen 116.
Sulfogerbsäuren 433.
Superphosphate 420.
Superphosphat, Statistik 432.
Superphosphatreinigung des Leuchtgases 215.

T.

Tafelglas 151.
Tannin 444.
Tartrazine 505.
Teer, Statistik 507.
Teerrückstände der Petroleumraffinerien 205.
Tempern und Glühen von Stahl 41.
Temperofen 41.
Terracottaplastik 162.
Tetraamidoditolylphenylmethan 477.
Tetramethyldiamidodiphenylthienylmethan 479.
Tetrazodiphenyl und α-Amidonaphtalin-δ-Disulfosäure 489.
Tetrazodiphenylchlorid und aromatische Metadiamine 484.
Tetrazodiphenyldicarbonsäure 488.
Tetrazophenyl und Naphtol-α-monosulfosäuren 487.
Tetrazostilben 490.
Thallin 449.
Thee 409.
Thee, Statistik 418.
Theophyllin 454.
Thermoelektrische Batterie 548.
Thermometer 543.
Thermometerhalter 316.
Thiamine 506.
Thiobenzophenon 474.
Thiobenzophenon, Derivate 479.
Thiochinolin 448.
Thioresorcin 474.
Thiosulfate 100.
Thomasschlacke 30. 148.
Thomasschlackenmehl 419.
Thomasverfahren 28.
Thon 157.
Thonerde 148.
Thontröge, Herstellung 163.
Thonwaaren 157.
Thonwaaren, Statistik 174.
Thran 351.
Toluidine 462.
Torfstechmaschine 235.
Torfstreu 423.
Trassmörtel 181.
Traubensäure 442.
Traubenzucker 287.
Trefusia 397.
Treibriemen-Schutzmasse 436.
Trennung von Flüssigkeiten 557.
Trigonellin 454.
Trimetylanthragallol 505.
Trinkwasser 365.
Triphenylmethanfarbstoffe 475.
Triphenylpyrazol 446.
Trockencylinder 312.
Trockenplatten, photograph. 528. 529.
Trockenpressen 166.
Trockenvorrichtungen 534.
Tropfapparate 551.
Tropfenzähler 555.
Trubsäcke 323.
Türkischrotöl 440.

U.

Universalwalzsystem 42.
Unterhefe 325.

V.

Vacuum-Destillir- und Verdampfapparat 338.
Vacuum-Trockenapparat 534.
Vacuum-Verdampfapparate 261.
Vacuum-Verdampfapparat für Feinsalz 115.
Vanille 417.
Vanillin 342.
Verdampfapparate für Zuckersaft 260.
Verhüttung von Erzen im Siegenschen 78.
Verzierung von Thonwaaren 163.
Vitriole, Statistik 107.

W.

Wärmeschrank 544.
Walzdraht 47. 48.
Walzenzugmaschine 46.
Waschapparat 19.
— für Gerste 310.
Wasser 356.

Wasser, Untersuchung 368.
Wasserfiltration 365.
Wassergas 226. 243.
Wasserpatronen 196.
Wasserstoffgas 108. 223.
Wasserstoffsuperoxyd 110.
Wasserversorgung 359.
Wasserzeichen in Papier 526.
Weichporcellan 160.
Wein 289.
— Statistik 306.
Weine, Bestandteile 302.
Weinanalyse 304.
Weinbehandlung 300.
Weinhefe 305. 345.
Weinsäure 442.
Weinstein 442.
Weissblech 48. 85.
Weldon-Schlamm als Gasreinigungsmasse 218.
Wendeapparat für Malz 313.
Wenham-Lampe 231.
Werkblei, Entsilberung 65.
Winderhitzer 23.
Wismut im Handelskupfer 71.
Wolfsfrucht 454.
Wolle, Carbonisiren 509.
Wollwaschwässer 350.
Wrightin 454.
Würfelnickel 86.
Würfelzucker 265.
Würzepfanne 319.
Wurst 394.

X.

Xylidin 463.

Z.

Zellstoff 518.
Zerkleinerungs-Maschine 179.
Zerreissmaschine 517.
Ziegel 165.
Ziegelmaschine 167.
Ziegelöfen 170.
Ziegelpressen 166.
Ziegelstreichmaschine 169
Zink 81.
— Statistik 84.
Zinkentsilberung 66.
Zinkmuffeln 82.
Zinkweiss 456.
Zinn 84.
— Statistik 86.
Zinnstein 84.
Zirconhaltige Erze 70.
Zucker 251.
— Statistik 281.
Zuckerbestimmung 274.
Zuckerextraction mittelst Alkohols 254.
Zuckerrohr 280.
Zuckerrüben-Untersuchung 270.
Zuckersaft, Klärung mittelst Gerbsäure 258.
Zünderkohle 238.
Zündhölzer 202.
Zugkraft und Dehnung, Bestimmung 555.
Zugregulator 546.
Zusatzmaterial für Portland-Cement 180.

ERNST HERTEL, Leipzig-Lindenau.

Special-Fabrik für

Original-**Pat.-Filterpressen** höchster Vollkommenheit | Original-**Pat.-Compressoren**
Hydraulische Pressen | **Pumpen aller Art** für Säure etc.
Kühlmaschinen, Patent Dr. Boessneck für kleine Anlagen. | **Apparate u. Montejus** verbleit etc.

P. STRAHL & CO.

Schoppinitz (Oberschlesien)

offerieren

Zinkstaub
Cadmium-Metall
Schwefel-Cadmium.

Mineralwasser- und Schaumwein-Maschinen

jeder Construction nebst allen Nebenapparaten.

Milch-Champagner-Apparate. Apparate zur Verwerthung von Heilquellen. Kohlensäure-Entwicklungsapparate für technisch-chemische Zwecke. **Complette Einrichtungen zur Herstellung flüssiger Kohlensäure. Kohlensäure-Bierdruck-Apparate. Destillir-, Filtrir- und Spund-Apparate.**

N. Gressler, Halle (Saale).

Leipzigerstr. 54, am Bahnhof.

Die mechanische Weberei

von

G. F. Ruwe Sohn in Bramsche (Provinz Hannover)

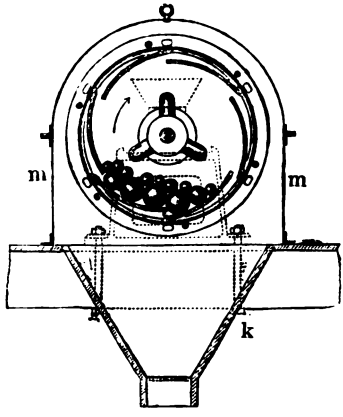
liefert als Specialität in vorzüglicher Qualität und zu billigsten Preisen **sämmtliche in der chemischen Industrie** zu

Filtrir- und Press-Zwecken

Verwendung findende **Gewebe,**
ferner wasserdichte **Wagenpläne** und **Pferdedecken.**

Cylinder-Kugelfall-Mühle.

D. R.-P. Jenisch.



Ausgeführt von der

Maschinenfabrik

und

Eisengiesserei

von

Balduin Bechstein.

Altenburg i. S.-A.

Höchst einfach, unübertroffen in der Leistung, wenig Kraftbedarf arbeitet staubfrei, siebt ununterbrochen durch.

Ausführung in 5 Grössen.

Zum Zerkleinern und Pulverisiren **aller** trocknen Materialien.

---

62 goldene und silberne Medaillen.

GEBR. KÖRTING, Hannover

Fabrik von Strahlapparaten, kolbenlosen Dampfpumpen, Centralheizungs-, Trocken und Lüftungsanlagen und Gasmaschinen

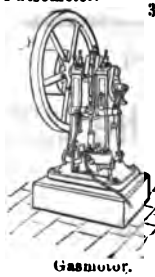
empfehlen speciell für die chemische Industrie:

Pulsometer.

Patent-Univ.-Injectoren für Dampfkesselspeisung. Temperatur des Speisewassers 68° C. Saughöhe ca. 6 m. **Ueber 27 000 im Betriebe,**

Kolbenlose Ein- und Zweikammerdampfpumpen (Aquapulsor und Pulsometer) zur Förderung beliebig grosser Wassermengen auf beliebige Höhen. Aeusserst geringer Dampfverbrauch. Absolute Betriebssicherheit. **Ueber 3500 im Betriebe.**

Injector.



Gasmotor.

Luftdruck- und Luftsaugapparate zum Drücken oder Saugen von Luft oder anderen Gasen durch Flüssigkeiten, zum Rühren etc.

Dampf- und Wasserstrahl-Pumpen aus Eisen, Thon, Porzellan, Rothguss, Hartblei für jede Flüssigkeit.

Condensatoren für Dampfmaschinen, Verdampfapparate etc.

Schornstein-Ventilatoren für schlechtziehende Schornsteine.

Ventilatoren für Trockenstuben etc.

Wasserstaub-Ventilatoren zum Absaugen schlechter oder Hereindrücken frischer Luft, für Wohnräume, Fabriken, Arbeitssäle etc.

Wasserstrahl-Luftpumpen für Laboratorien.

Patent-Gasmotoren, einfachste und billigste Betriebskraft.

Patent-Petroleum- (Benzin-) Motoren, continuirlich arbeitende Condenswasserableiter.

Preislisten umgehend gratis und franco. Vorzügliche Referenzen.

Wirth & Co.

Patent-Anwalte in Frankfurt a. M.

(Herausgeber des „Patent-Anwalt")

besorgen Patente, Marken- und Musterschutz in allen Staaten, Patentschriften und Auszüge aus Patent-Anmeldungen, sowie englische und amerikanische Patentcopien.

A. Treffurth, Ilmenau i. Th.,

liefert billigst aus bestbekannten, sehr widerstandsfähigen Materialien:

Glas- und Porzellangeräthschaften aller Art,

Apparate, Instrumente u. s. w.

für den Laboratoriums- und Fabrikgebrauch.

= Illustrirte Liste mit vielfachen Anerkennungsschreiben gratis. =

Braunstein

und

Flufsspath

empfiehlt

in allen Sorten billigst

Christoph Gottlob Foerster

Ilmenau (Thüringen).

---

von PONCET Glashütten-Werke

Berlin SO., Köpnickerstrasse 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe und Utensilien für chemische Laboratorien

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas und Porzellan-Gefässe

empfehlen sich zur **Einrichtung** von chemischen Laboratorien sowie **Lieferung** aller Glasgegenstände für die verschiedensten Zweige der Industrie. **Verpackungsgefässe** für chemische Präparate, Drogen, Parfümerien, Liqueure etc.

Illustrirte Preisverzeichnisse gratis und franco.

Verlag von **Arthur Felix** in **Leipzig.**

Bolley's Handbuch

der

technisch-chemischen Untersuchungen.

Eine Anleitung

zur

Prüfung und Werthbestimmung

der im gesammten Gewerbswesen oder der Hauswirthschaft vorkommenden und zur chemischen Untersuchung geeigneten Natur- und Kunsterzeugnisse.

Sechste Auflage

bearbeitet von

Prof. Dr. **Carl Stahlschmidt.**

I. Band.

Mit Holzschnitten im Text. In gr. 8. 544 Seiten. 1888. Preis broch. 12 Mk.

Constructionen von Gasanalysen-Apparaten

für die praktische Verwendung in Hüttenwerken und Fabriken.

Von

H. Schellhammer

in Vordernberg.

Mit 1 lithogr. Tafel. In gr. 8. II. 22 Seiten. 1884. brosch. Preis 80 Pf.

Dr. C. Otto & Comp.

Dahlhausen a. d. Ruhr.

Fabrik feuerfester Steine.

Prämiirt:

Düsseldorf 1880 (mit der silbernen Preismedaille.) **Frankfurt a. M. 1881** (mit der silbernen Preismedaille.)

Antwerpen 1885 (mit der goldenen Preismedaille.)

Das Etablissement fertigt **feuerfeste Steine** für alle metallurgischen und chemischen Zwecke und übernimmt die **Anfertigung von Zeichnungen,** sowie den **Bau von Winderhitzern, Kaminen, Ofen-** und **Kessel-Anlagen.**

Insbesondere befasst sich das Etablissement seit Jahren mit der fix und fertigen Herstellung von

Koksöfen neuester Construction,

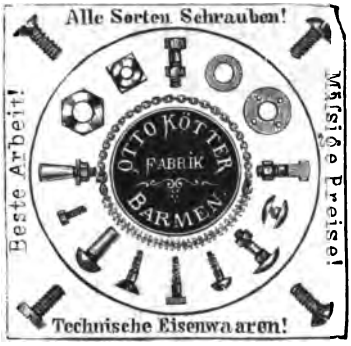
welche **mit oder ohne Gewinnung von Nebenproducten** ausgeführt werden und sich durch **solide Ausführung, gute Haltbarkeit, hohes Ausbringen** und **vorzügliches Product** auszeichnen.

OTTO KÖTTER, BARMEN.

(Errichtet 1864.)

Maschinen-, Werkzeug- und Schrauben-Fabrik.

Specialitäten:



Schwarze, besonders aber **blank bearbeitete Schrauben, Muttern Scheiben** und **Façon-Stücke** in jeder Form und Grösse.

Garantirt beste

Gall'sche Gelenk-

Ketten.

Maschinen-Ketten

in Eisen, Stahl, Kupfer und Messing jeder Art, Grösse und Stärke.

Gefräste Kettenräder.

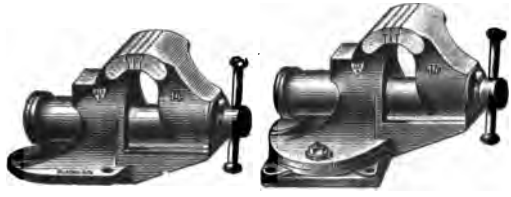
Parallel-Schraubstöcke „System Kötter."

Kräftigste Construction.

Geschmiedete Geläufe.

Grosse Spannweite.

Sichere Führung.



Bestes Material.

Solideste Arbeit.

Billigste Preise.

Prompte Ausführung.

Gewindeschneid- und Installations-Werkzeuge,
Winden, Ambosse, Hämmer, Schraubstöcke etc.,
Façon-Schmiedestücke, Gepresste und gestanzte Façonstücke,
Blank gezogenes Stangen-Eisen-Stahl-Messing bis 40 mm dick,
Verzinnte Kernnägel und **Kernstützen** für Eisengiessereien.
Massenartikel, besonders blank bearbeitet, gedreht, gefräst etc.

Schmier-Apparate

für jeden Zweck billig und gut.

Grosses Lager in couranten Bedarfsartikeln.

Garantie für bestes Material und Arbeit bei mässigen Preisen.

Illustr. Artikel-Verzeichniss und Preislisten franco.

Otto Kötter in Barmen.

Wegelin & Hübner

Maschinenfabrik und Eisengiesserei

Halle a. Saale

liefern als **Specialität** seit 20 Jahren

Luftpumpen mit Ventilen oder Schieber, letztere mit Vorrichtung für den Ausgleich der schädlichen Räume, zum Comprimiren und Evacuiren etc. Einrichtungen zum Montejüren mit comprimirter Luft.

Eismaschinen, System Wegelin & Hübner, zur Eiserzeugung, zur Kühlung von Räumen und Flüssigkeiten für chemische Fabriken, Stearin-, Paraffinfabriken etc. etc.

Filterpressen mit und ohne perfecter Aussüssvorrichtung, für Filtration unter Luftabschluss, und mit Wärmevorrichtung. **Monsterfilterpressen.**

Dampfpumpen, Membranpumpen, Kugelventilpumpen in Eisen, Bronce oder Hartblei, für neutrale, saure und sonstige Flüssigkeiten für jede gewünschte Leistung.

Dampfmaschinen von 2 bis 150 HP. bewährter Systeme.

Grosse Wasserhaltungsmaschinen.

Hydraulische Pressen nebst Pumpwerken.

Montejus in Schmiedeeisen und Gusseisen.

Extractionsapparate.

Vacuum-Apparate.

Filterkästen für kaustische Lauge.

Ferner als Specialität:

Complette Einrichtungen von

Farbenfabriken,
Glycerinfabriken,
Superphosphatfabriken,
Harzdestillationen,
Paraffin- u. Ceresinfabriken,
Theerdestillation zur Gewinnung von Anthracen,
Extractions-Anlagen,

Kühlanlagen für Brauereien.

Prospecte und Preislisten gratis.

Rath in Patentsachen ertheilt
M. M. ROTTEN
diplomirter Ingenieur
früher Dozent an der technischen Hochschule in Zürich.
BERLIN N.W., Schiffbauerdamm 29a.

Nachsuchung
und
Verwerthung
von
Erfindungs-Patenten.
Geschäftsprinzip:
Persönliche, prompte u. energische Vertretung.

Benzidin-Sulfat
Paranitranilin
Para- und Metaphenylendiamin
Metatoluylendiamin
Diphenylamin
offeriren
A. Gerber & Cie., Basel.

Patente in allen Ländern
besorgt
A. Ritter,
diplomirter Ingenieur für chemische Industrie und Patentanwalt.
Heumattstrasse 3, Basel (Schweiz).
Copien aller französischen Patentbeschreibungen,
die chemische Industrie betreffend, zu mässigsten Preisen.

Verlag von **Friedrich Vieweg & Sohn** in **Braunschweig.**

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Fresenius, Prof. Dr. C. Remigius, **Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse.** Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. Mit einem Vorwort von Justus von Liebig. 15. neu bearb. und verbesserte Aufl. 2. unveränderter Abdruck. Mit Holzstichen u. einer farbigen Tafel. gr. 8°. geh. M. 11 –.

——— **Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, oder die Lehre** von der Gewichtsbestimmung u. Scheidung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben u. der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen u. zusammengesetzten Verbindungen. Für Anfänger u. Geübtere bearb. 6. vermehrte und verbesserte Aufl. Mit Holzstichen. gr. 8°. geh. 2 Bände. M. 30 –.

Graham-Otto's Ausführliches Lehrbuch der Chemie. 5 Bände. Mit zahlreichen Holzstichen. gr. 8°. geh.

I. Band in 3 Abtheilungen: **Physikalische und theoretische Chemie**, von Dr. A. Horstmann, Dr. H. Landolt u. Dr. A. Winkelmann. 3. gänzlich umgearb. Aufl. des in den früheren Auflagen von Buff, Kopp und Zamminer bearb. Werkes.
1. Abth.: Physikalische Lehren. Von Dr. A. Winkelmann. M. 13 –.
2. Abth.: Theoretische Chemie einschl. der Thermochemie. Von Dr. A. Horstmann. M. 13 –.
(Dritte Abtheilung in Vorbereitung.)

II. Band: **Anorganische Chemie.** Neu bearb. von Prof. Dr. A. Michaelis. 5. umgearbeitete Aufl. In 4 Abtheilungen.
1. Abth. M. 23 –.
2. Abth. Erste Hälfte. M. 13 –.
Zweite Hälfte. M. 12 –.
3. Abth. Erste Hälfte. M. 12 –
Zweite Hälfte. M. 12 –.
4. Abth. Erste Hälfte. M. 12 –
(Zweite Hälfte unter der Presse.)

III. Band: **Organische Chemie.** 2. umgearb. und vermehrte Aufl. Von Prof. Dr. Ernst v. Meyer. M. 17 –.

IV. Band: **Organische Chemie.** 2. umgearb. u. verm. Aufl. Von Prof. Dr. Ernst v. Meyer.
Erste Abtheilung M. 7,20.
Zweite Abtheilung M. 7,20.
Dritte Abtheilung M. 9,60.

V. Band: **Organische Chemie.** Bearb. von Prof. Dr. E. v. Meyer u. Prof. Dr. A. Weddige in Leipzig u. Prof. H. v. Fehling in Stuttgart. In 2 Abtheilungen. Herabgesetzter Preis M. 16 –.

Handbuch der chemischen Technologie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten u. Technikern bearb. u. herausgegeben von Dr. P. A. Bolley u. Dr. K. Birnbaum. Nach dem Tode der Herausgeber fortgesetzt von Dr. C. Engler. 8 Bände, die meisten in mehrere Gruppen zerfallend. Mit Kupfertafeln u. Holzstichen. gr. 8°. geh.
Erschienen sind 8 Bände M. 265,30.
Neue Folge. 5 Bände M. 50 –.
Ausführliche Verzeichnisse hierüber auf Wunsch postfrei.

Muspratt's theoretische, praktische und analytische Chemie, in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Encyklopädisches Handbuch der technischen Chemie von F. Stohmann u. Bruno Kerl. Mit zahlreichen Holzstichen. 4. Auflage unter Mitwirkung von E. Beckmann, R. Biedermann, H. Bunte, E. v. Cochenhausen, E. Drechsel, C. Engler, A. Frank, C. Grote, H. Meidinger, E. v. Meyer, F. Pampe, A. Stohmann, H. W. Vogel, Cl. Winkler und anderen Gelehrten u. Fachmännern. 4°. geh. 7 Bände in Lieferungen à M. 1,20. Erschienen ist:

I. Band in 32 Lieferungen. Mit 502 Holzstichen. geh. M. 38,40.
In Halbfranz gebunden. M. 41 –.
Einbanddecke in Halbfranz (Deckel mit Leinen überzogen) zu Bd. I. M. 1,40.
II. Band. Lieferung 1 bis 4 (Cadmium). M. 4,80.

Post, Prof. Dr. Jul., **Chemisch-technische Analyse.** Handbuch der analytischen Untersuchungen zur Beaufsichtigung des chemischen Grossbetriebes und zum Unterrichte. Unter Mitwirkung von L. Aubry, E. Borgmann, C. Deite, H. Drehschmidt, C. Engler, C. Heintzel, Chr. Heinzerling, A. Jena, A. Ledebur, M. Liebig, C. J. Lintner, S. Marasse, F. Muck, M. Müller, E. Noelting, W. Olschewsky, B. Rathke, O. Reinke, A. Schertel, H. Schwarz, C. Stünkel, P. Wagner, E. Weingärtner, A. Weinhold. Zweite verm. u. verbesserte Aufl. Mit zahlreichen Holzstichen. gr. 8°. geh. 1888. Zwei Bände.
Erster Band. Erste Lieferung. (Wasser und Wärme.) M. 3,50.
Zweite Lieferung. (Industrie der Kohlenwasserstoffe der Methanreihe und Fette.) M. 7,50.
Dritte Lieferung. (Metalle und Metallsalze.) M. 6,50.
Vierte Lieferung. (Schluss von Band I.) Unter der Presse.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse stehen postfrei zu Diensten.

Die patentamtlichen und gerichtlichen

Entscheidungen in Patentsachen

nach der

Reihenfolge der Bestimmungen des Patentgesetzes.

Systematisch zusammengestellt und herausgegeben

von

Dr. Carl Gareis,

Professor an der Universität Giessen.

Gebunden in Leinwand mit Blauschnitt.

I. Band M. 5. II. Band M. 4. III. Band M. 4. IV. Band M. 5. V. Band M. 5.

Carl Heymanns Verlag, Berlin W.

Mauer-Strasse 63. 64. 65.

PATENTBLATT.

Herausgegeben von dem Kaiserlichen Patentamt.

Jahrgang 1889. Patentblatt und Auszüge aus den Patentschriften (Grosses Patentblatt). Preis M. 40 jährlich (bei Zusendung unter Kreuzband sogleich nach Erscheinen einer jeden Nummer M. 45,20).

Patentblatt (ohne Auszüge). Preis jährlich M. 12 (bei Zusendung unter Kreuzband sogleich nach Erscheinen einer jeden Nummer M. 17,20).

Jahrgang 1877 (Juli bis Dezember). Preis M. 5, eleg. geb. M. 8.

Jahrgang 1878, 1879. Preis à M. 12, eleg. geb. à M. 18.

Jahrgang 1880, 1881. Patentblatt und Auszüge aus den Patentschriften. Preis à M. 40, eleg. geb. à M. 49,50.

Jahrgang 1880, 1881. Patentblatt (kleines). Preis à M. 12, eleg. geb. à M. 18.

Jahrgang 1882/1888. Patentblatt und Auszüge aus den Patentschriften. Preis à M. 40, eleg. geb. à M. 47.

Jahrgang 1882/1888. Patentblatt (kleines). Preis à M. 12, eleg. geb. à M. 15,50.

Ergänzungsband zu den Auszügen aus den Patentschriften. Herausgegeben von dem Kaiserlichen Patentamt. M. 25, eleg. geb. M. 27,50.

Dieser Ergänzungsband enthält die Auszüge derjenigen älteren Patente, welche vor Beginn des Erscheinens der amtlichen „Patentauszüge“ (7. Januar 1880) bereits veröffentlicht waren, soweit sie nicht durch das inzwischen erloschene „Illustrirte Patentblatt“, welches in den Jahren 1878—1881 in E. Grosser's Verlag erschienen ist, bekannt geworden sind. Durch die Ausfüllung dieser Lücke sind sämmtliche vom Kaiserlichen Patentamt ertheilten Patente in der Form von Auszügen der Kenntnissnahme zugänglich gemacht.

Carl Heymanns Verlag, Berlin W.

PATENTGESETZGEBUNG.

Sammlung der wichtigeren Patentgesetze, Ausführungsvorschriften, Verordnungen u. s. w., welche gegenwärtig in Geltung stehen.

Herausgegeben von

Dr. Carl Gareis,

Professor an der Universität Giessen.

Fortgesetzt von **A. Werner.**

4 Bände in Taschenformat. Eleg. gebunden in Leinwand mit Rothschnitt. M. 19.

Band I enth. die Patentgesetze von: **I. Oesterreich-Ungarn; II. Belgien; III. Frankreich; IV. Grossbritannien; V. Schweden; VI. Dänemark; VII. Italien; VIII. Luxemburg.** Geb. Preis M. 5.

Band II enth. die Patentgesetze von: **IX. Vereinigte Staaten von Amerika; X. Spanien; XI. Russland und Finnland; XII. Portugal.** Geb. Preis M. 4.

Band III enth. die Patentgesetze von: **XIII. Australien (Neu Süd-Wales, Queensland, Viktoria, Süd-Australien, West-Australien, Tasmanien, Neu-Seeland); XIV. Deutsches Reich** nebst einer **vergleichenden Uebersicht.** Geb. Preis M. 5.

Band IV enth. die Patentgesetze von: **XV. Canada; XVI. Die Britischen Colonien; XVII. Argentinische Staaten; XVIII. Chile; XIX. Paraguay; XX. Peru; XXI. Brasilien; XXII. Venezuela; XXIII. Columbia; XXIV. San José; XXV. Holländisch Westindien; XXVI. San Salvador; XXVII. Nicaragua; XXVIII. Guatemala; XXIX. Hayti und Domingo; XXX. Cuba, Portoriko und die Philippinen; XXXI. Mexiko; XXXII. Japan; XXXIII. Persien; XXXIV. Türkei; XXXV. Egypten; XXXVI. Griechenland; XXXVII. Rumänien; XXXVIII. Norwegen; XXXIX. Brasilien.** Geb. Preis M. 5.

Verlag von BERNH. FRIEDR. VOIGT in Weimar.

Die Erd-, Mineral- u. Lack-Farben,

ihre Darstellung, Prüfung und Anwendung.

Vierte Auflage von

Dr. Stanisl. Mierzinski, Fabriksdir.

Mit 51 Holzschnitten. Geh. 10 Mark.

Die Riechstoffe

und ihre Verwendung zur Herstellung von Duftessenzen, Haarölen, Pomaden, Riechkissen etc.

Sechste Auflage

Von **Dr. St. Mierzinski.**

Mit 70 Abbildungen. gr. 8. 6 Mark 75 Pf.

Vorrätig in allen Buchhandlungen.

Gedruckt bei Julius Sittenfeld in Berlin W.

MAY 28 1953

FLEX BINDING